Sumário Resumido

Sumário

2 Ligações Químicas 163

3 Forma e Estrutura das Moléculas 197

4 Propriedades dos Gases 235

7 Termodinâmica: A Segunda e a Terceira Leis . . . 347

8 Equilíbrios Físicos . . . 383

9 Equilíbrios Químicos . . . 425

18 Hidrocarbonetos Alifáticos 763

19 Química Orgânica II: Polímeros e Compostos Biológicos 789

Apêndice 1: Símbolos, Unidades e Técnicas Matemáticas 821

Apêndice 2: Resultados Experimentais 831

Apêndice 3: Nomenclatura 851

Respostas 853

Créditos das Ilustrações 907

Glossário 909

Índice 941

FUNDAMENTOS

Bem-vindo à Química! Você está prestes a embarcar em uma viagem extraordinária que o levará ao centro da ciência. Se olhar em uma direção, na da Física, verá que os princípios da Química baseiam-se no comportamento de átomos e moléculas. Se olhar em outra direção, na da Biologia, verá como os químicos contribuem para a compreensão de propriedade mais impressionante da matéria, a vida. Você será capaz de observar os objetos comuns do dia-a-dia e imaginar sua composição, em termos de átomos, e compreender como a composição determina suas propriedades.

INTRODUÇÃO E ORIENTAÇÃO

A **Química** é a ciência da matéria e das mudanças que ela sofre. O mundo da química, portanto, inclui todo o mundo material que nos rodeia – as pedras que nos suportam, a comida que nos alimenta, a carne de que somos feitos e o silício com que fabricamos os computadores. Nenhum material independe da química, seja vivo ou morto, vegetal ou mineral, na Terra ou em uma estrela distante.

A Química e a Sociedade

Basta olhar à nossa volta para apreciar o impacto da química na tecnologia e na sociedade. Nos primórdios da civilização, na passagem da Idade da Pedra à Idade do Bronze e, depois, à Idade do Ferro, as pessoas não se davam conta de que estavam fazendo química ao transformar o material que encontravam na forma de pedras – hoje os denominaríamos de *minerais* – em metais (Fig. 1). O uso dos metais deu-lhes mais poder sobre o ambiente, e a natureza perigosa ficou menos brutal. As belezas da civilização surgiram à medida em que eles aperfeiçoavam sua capacidade de transformar os materiais: o vidro, as jóias, as moedas, as cerâmicas e, inevitavelmente, as armas ficaram mais variadas e eficientes. A arte, a agricultura e a guerra ficaram mais complexas. Nada disso teria acontecido sem a química.

FIGURA 1 O cobre é facilmente extraído dos seus minérios e foi um dos primeiros metais a ser trabalhado. A Idade do Bronze nasceu quando o homem descobriu que, ao adicionar um pouco de estanho ao cobre, o metal ficava mais duro e resistente. Estas quatro espadas de bronze foram fabricadas entre os anos 1250 e 850 A.C., durante a longínqua Idade do Bronze, e são parte da coleção do Naturhistorisches Museum, em Viena, Áustria. De baixo para cima, vê-se uma espada curta, uma espada tipo antena, uma espada tipo língua e uma espada tipo Liptau.

O desenvolvimento do aço acelerou o profundo impacto da química sobre a sociedade. Aços melhores levaram à Revolução Industrial, quando a força muscular deu lugar ao vapor e empreendimentos gigantescos apareceram. Com transporte melhor e maior produtividade das fábricas, o comércio cresceu e o mundo tornou-se simultaneamente menor e mais ativo. Nada disso teria acontecido sem a química.

Com o advento do século XX, e agora o século XXI, ocorreu um enorme progresso no desenvolvimento da indústria química. A química transformou a agricultura. Fertilizantes artificiais geraram os meios de alimentar a enorme, e constantemente crescente, população do planeta. A química transformou as comunicações e os transportes. Desde então, e desenvolvendo-se vigorosamente no presente século, a química produziu materiais avançados, como polímeros para tecidos, silício de elevada pureza para computadores e vidro para fibras ópticas. Ela permitiu o desenvolvimento de combustíveis mais eficientes e renováveis, deu-nos ligas mais leves e resistentes, necessárias para a aviação moderna e as viagens espaciais. A química transformou a medicina, aumentando substancialmente nossa expectativa de vida, e assentou os fundamentos da engenharia genética. O aprofundamento da compreensão da vida que estamos desenvolvendo através da biologia molecular é uma das áreas mais vibrantes da ciência. Todo esse progresso não teria sido possível sem a química.

O preço desses benefícios, entretanto, foi alto. O rápido crescimento da indústria e da agricultura, por exemplo, estressou a Terra e danificou nossa herança. Existe, agora, preocupação generalizada com a preservação de nosso extraordinário planeta. Dependerá de você e de seus contemporâneos inspirar-se na química – em qualquer carreira que você tenha escolhido – para continuar o desenvolvimento que já foi alcançado. Talvez você venha a ajudar a começar uma nova fase da civilização, baseada em novos materiais, do mesmo modo que os semicondutores transformaram a sociedade no século XX. Talvez você possa ajudar a reduzir o impacto desastroso do progresso sobre nosso meio ambiente. Para fazer isso, você precisará da química.

FIGURA 2 O tempo frio dá partida a processos químicos que reduzem a quantidade de clorofila verde nas folhas e permitem o aparecimento das cores de vários outros pigmentos.

Química: Uma Ciência em Três Níveis

A química funciona em três níveis. No primeiro, ela trata da matéria e suas transformações. Neste nível, podemos ver as mudanças, como quando um combustível queima, uma folha muda de cor no outono (Fig. 2) ou o magnésio queima brilhantemente no ar (Fig. 3). Esse é **nível macroscópico**, que trata das propriedades de objetos grandes e visíveis. Existe, entretanto, um submundo de mudança, um mundo que não podemos ver diretamente. Nesse **nível microscópico**, mais profundo, a química interpreta esses fenômenos em termos do rearranjo dos átomos (Fig. 4). O terceiro nível é o **nível simbólico**, a descrição dos fenômenos químicos por símbolos químicos e equações matemáticas. Esse nível mantém unidos os outros dois. O químico pensa a nível microscópico, conduz experimentos em nível macroscópico e representa as duas coisas através de símbolos. Podemos mapear esses três aspectos da química como um triângulo, com os vértices representando os três níveis: macroscópico, microscópico e simbólico (Fig. 5). Quando você se aprofundar neste texto, verá que algumas vezes os tópicos e explicações ficarão próximas de um vértice do triângulo e, outras vezes, de outro. A capacidade de viajar facilmente pelo triângulo será desenvolvida com o aprofundamento de sua compreensão da química.

Noções de escala são importantes para entender a química. Os átomos são extremamente pequenos e existem em enorme quantidade, mesmo nos menores objetos. O diâmetro de um átomo de carbono é cerca de 150 trilhonésimos de um metro, somente; teríamos de colocar 10 milhões de átomos lado a lado para cobrir a extensão deste hífen: –. Uma pequena taça de café tem mais moléculas de água do que existem estrelas no universo visível. Para visualizar os átomos, imagine que você encolheu até o ponto que um átomo parece com uma esfera de alguns centímetros de diâmetro, como uma bola de tênis. Imagine-se agora, nessa mesma escala, flutuando em um copo com água: você estaria sendo jogado para todos os lados por um mar de moléculas de água do tamanho de uma bola de tênis, em movimento caótico e constante. É essencial desenvolver a capacidade de perceber o enorme número de átomos que compõem até mesmo as menores amostras e imaginar o comportamento de cada átomo separadamente.

FIGURA 3 Quando o magnésio queima no ar, produz-se uma grande quantidade de calor e luz. O produto cinza-branco poeirento parece fumaça.

Animação Figura 3
Redução no catodo
Media Link

Como se Faz a Ciência

Os cientistas perseguem idéias por um caminho mal definido mas eficiente, chamado **método científico**, que pode tomar muitas formas. Não existem regras estritas que levem você de uma boa idéia ao Prêmio Nobel, ou até mesmo a uma descoberta digna de divulgação. Alguns cientistas são meticulosamente cuidadosos, outros são altamente criativos. Os melhores cientistas

são, provavelmente, cuidadosos e criativos. Embora existam vários métodos científicos em aplicação, a abordagem típica apresenta uma série de etapas (Fig. 6). O primeiro passo é a coleta de **dados** através de observações e medidas. Essas medidas geralmente são realizadas a partir de pequenas **amostras**, representativas do material que queremos estudar.

Os cientistas estão sempre à procura de padrões. Quando um padrão é observado nos dados obtidos, ele pode ser formalmente descrito como uma **lei** científica, um resumo sucinto de uma grande quantidade de observações. Uma das primeiras leis da química, por exemplo, foi a "lei das composições constantes" que estabelece que *um composto tem a mesma composição, independentemente da origem da amostra*. Assim, uma amostra de água tem sempre duas vezes mais átomos de hidrogênio do que de oxigênio, não importando onde a amostra foi coletada.

Nem todas as observações podem ser resumidas em leis. Existem muitas propriedades da matéria (como a supercondutividade, isto é, a capacidade de alguns poucos sólidos frios de conduzir eletricidade sem qualquer resistência) que estão hoje na fronteira da pesquisa, mas que não são descritas por "leis" gerais que abarquem centenas de compostos diferentes. Uma questão atual, que poderá ser resolvida no futuro seja pela definição de uma lei apropriada, seja por computação detalhada de casos individuais, é o que determina a forma das grandes moléculas de proteínas. Formular uma lei é simplesmente um modo, não o único, de resumir dados.

Após terem detectado os padrões, os cientistas desenvolvem **hipóteses**, possíveis explicações das leis – ou das observações – em termos de conceitos mais fundamentais. A observação requer cuidadosa atenção aos detalhes, mas o desenvolvimento de uma hipótese requer intuição, imaginação e criatividade. Em 1807, John Dalton interpretou resultados de muitos experimentos para propor a hipótese de que a matéria era feita de átomos. Embora Dalton não pudesse ver os átomos, ele pôde imaginá-los e formular sua *hipótese atômica*. A hipótese de Dalton foi uma intuição monumental que permitiu que outros pudessem compreender o mundo de uma nova forma. Com sorte e aplicação, você pode desenvolver esse tipo de intuição quando estiver lendo este livro e, um dia, formular suas próprias hipóteses extraordinárias.

Após formular uma hipótese, os cientistas planejam outros **experimentos** – testes cuidadosamente controlados – para verificar sua validade. Os experimentos freqüentemente necessitam engenhosidade e, às vezes, muita sorte. Se os resultados de repetidos experimentos – freqüentemente em outros laboratórios e, algumas vezes, feitos por colegas céticos – estão de acordo com a hipótese, os cientistas podem avançar e formular uma **teoria**, uma explicação formal da lei. Com bastante freqüência, particularmente nas ciências físicas, da qual a química é uma parte, a teoria é expressa matematicamente. Um procedimento muito poderoso da ciência é a conversão de um conceito **qualitativo** (um conceito expresso em palavras ou em figuras) em uma forma **quantitativa** (o mesmo conceito expresso em termos matemáticos). Depois que um conceito foi expresso quantitativamente, ele pode ser submetido a rigorosa confirmação experimental e usado para fazer previsões numéricas. Você poderá praticar o aspecto quantitativo da química enquanto estiver estudando este texto.

Os cientistas comumente interpretam uma teoria em termos de um **modelo**, uma versão simplificada do objeto estudado. Como as hipóteses, as teorias e os modelos devem ser submetidos

FIGURA 4 Quando ocorre uma reação química, os átomos mudam de parceiros. Na Figura 3, o magnésio e o oxigênio formam óxido de magnésio. Como resultado, duas formas de matéria (à esquerda, no destaque) transformam-se em outra forma de matéria (à direita, no destaque). Átomos não são criados nem destruídos durante as reações químicas.

Os postulados da hipótese atômica de Dalton são descritos na Seção B.

FIGURA 5 Este triângulo ilustra os três modos de pesquisa usados em química: macroscópico, microscópico e simbólico. Algumas vezes, trabalhamos mais perto de um dos vértices do que dos demais, mas é importante ser capaz de transitar de um modo aos outros dentro do triângulo.

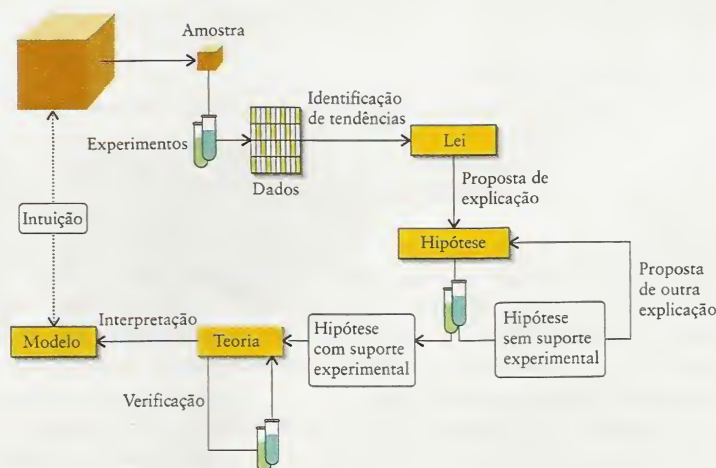



FIGURA 6 Resumo das principais atividades envolvidas em uma versão comum do método científico. A atividade principal de cada etapa é a experimentação e sua comparação com as idéias propostas.

à experimentação e alterados se os resultados experimentais não estão de acordo com eles. O modelo atual do átomo, por exemplo, sofreu várias formulações e modificações ao longo do tempo, começando pela visão de Dalton de um átomo como uma esfera sólida indivisível até nosso elaborado modelo atual, que será descrito no Capítulo 1. Um dos objetivos principais deste livro é mostrar como construir modelos, convertê-los em uma forma que possam ser testados e, então, refiná-los à luz de novas evidências.

Os Ramos da Química

Química é mais do que tubos de ensaio e bécheres. Modernas tecnologias transformaram consideravelmente a química nos últimos 50 anos e novas áreas de pesquisa têm surgido (Fig. 7). O campo da química organizou-se, tradicionalmente, em três ramos principais:

química orgânica, o estudo dos compostos de carbono,

química inorgânica, o estudo dos demais elementos e seus compostos, e

físico-química, o estudo dos princípios da química.

Novas áreas de estudo foram se desenvolvendo à medida que mais informação foi sendo adquirida em áreas especializadas ou como resultado do uso de técnicas especiais. É da natureza de uma ciência que se desenvolve vigorosamente que as distinções entre suas áreas não sejam nítidas, mas, apesar disso, trataremos a respeito de

bioquímica, o estudo de compostos químicos, reações e outros processos de sistemas vivos;

química analítica, o estudo de técnicas de identificação de substâncias e medida de suas quantidades;

química teórica, o estudo da estrutura molecular e suas propriedades em função de modelos matemáticos;

engenharia química, o estudo e o projeto de processos químicos industriais, incluindo a construção de plantas industriais e sua operação;

química medicinal, a aplicação de princípios químicos no desenvolvimento de fármacos; e

química biológica, a aplicação de princípios químicos em estruturas e processos biológicos.

Vários ramos do conhecimento que emergiram da química adotaram nomes que têm raízes na química. Por exemplo,

biologia molecular, estudo das bases química e física das funções biológicas e da diversidade, especialmente em relação aos genes e às proteínas, e

ciência dos materiais, o estudo da estrutura química está composição de materiais.

De fato, todas as ciências, a medicina e muitos campos da atividade comercial apóiam-se na química. Você pode estar certo que, em qualquer carreira que escolher no campo científico ou técnico, fará uso dos conceitos discutidos neste livro. A química está verdadeiramente no centro da ciência.

FIGURA 7 Hoje, a pesquisa científica requer equipamentos complexos e computadores. Este químico está utilizando um espectrômetro de elétrons Auger para estudar a superfície de um cristal. Os dados coletados permitirão a ele determinar que elementos estão presentes na superfície.

Aprendendo Química

As seções seguintes resumem as informações básicas necessárias para começar seu curso de química. Talvez você já tenha um forte embasamento nessa ciência e em alguns de seus conceitos básicos. Estas páginas introdutórias com uma borda colorida servirão como resumo dirigido dos princípios fundamentais da química. Você pode usá-los para refrescar sua memória ou para ver como eles são formulados de um modo sistemático. Seu professor irá orientá-lo quanto ao uso, para que esteja preparado para os capítulos do texto propriamente dito.

Se você viu pouca química anteriormente, estas páginas são também para você. Elas contêm um breve, porém sistemático, resumo dos conceitos básicos e dos cálculos usados em química, que correspondem ao conhecimento que você necessitará para os capítulos do livro. Você pode voltar a elas sempre que sentir necessidade de maior embasamento ou precisar refinar seus conhecimentos e habilidades.

De qualquer modo, você terá de estar familiarizado com os padrões internacionais desenvolvidos para simplificar a comunicação entre cientistas. Por exemplo, as medições executadas em qualquer lugar do mundo são sempre registradas nas unidades do *Sistema Internacional* (unidades SI), descritas no Apêndice 1B.

O que você pode esperar encontrar nas páginas seguintes? Queremos que você goste de seu estudo, e que, no final do curso, tenha adquirido um conhecimento aprofundado da matéria. Você verá como os modelos são desenvolvidos, testados e refinados, e como idéias qualitativas são transformadas em teorias que podem ser testadas. Você desenvolverá um certo grau de intuição sobre a matéria, que lhe permitirá compreender como o mundo que observamos salta do submundo dos átomos.

A MATÉRIA E ENERGIA

A.1 Propriedades Físicas
A.2 Energia
A.3 Força

Sempre que tocamos, despejamos ou pesamos alguma coisa, estamos trabalhando com a matéria. As propriedades da matéria são o objeto de toda a química, particularmente a conversão de uma forma da matéria em outra. Mas, o que é matéria? A matéria é, na verdade, muito difícil de ser definida com precisão sem o apoio das idéias avançadas da física das partículas elementares, porém uma definição operacional simples é que **matéria** é qualquer coisa que tem massa e ocupa espaço. Assim, o ouro, a água e a carne são formas da matéria, mas a radiação eletromagnética (que inclui a luz) e a justiça não o são.

Uma das caraterísticas da ciência é que ela dá significado preciso às palavras comuns de nossa linguagem cotidiana. Na linguagem diária, uma "substância" é apenas outro nome da matéria. Em química, porém, uma **substância** é uma *forma simples e pura da matéria*. A carne é uma mistura de muitas substâncias diferentes e, no sentido técnico usado em química, não é uma "substância". O ar é matéria, mas, sendo uma mistura de vários gases, não é uma substância simples.

As substâncias e a matéria, em geral, existem em diferentes formas, chamadas de **estados da matéria**. Os três estados da matéria mais comuns são sólido, líquido e gás:

Um **sólido** é uma forma rígida da matéria.

Um **líquido** é uma forma fluida da matéria, que tem superfície bem definida e que toma a forma do recipiente que o contém.

Um **gás** é uma forma fluida da matéria que ocupa todo o recipiente que o contém.

O termo **vapor** é usado para indicar que uma substância, que normalmente é sólida ou líquida, está na forma de gás. Por isso, falamos de gelo (a água na forma de sólido), água (na forma de líquido) e vapor de água. A Figura A.1 mostra como os estados da matéria podem ser distinguidos pelos arranjos e movimentos de seus átomos e moléculas. Em um sólido, como o gelo ou o cobre, os átomos são empacotados de modo a ficarem muito perto uns dos outros, e o sólido é rígido porque os átomos não podem mover-se facilmente. Os átomos de um sólido, porém, não ficam imóveis: eles oscilam em torno de sua posição média e o movimento de oscilação fica mais vigoroso com o aumento da temperatura. Os átomos e moléculas de um líquido tem empacotamento semelhante ao de um sólido, porém eles têm energia suficiente para mover-se uns em relação aos outros. O resultado é que um líquido, como a água ou o cobre fundido, flui em resposta a uma força como a da gravidade. Em um gás, o ar (que é uma mistura principalmente de nitrogênio e oxigênio) e o vapor de água, por exemplo, as moléculas são quase totalmente livres umas das outras: elas movem-se pelo espaço em velocidades próximas à do som, eventualmente colidindo e mudando de direção.

(a) (b) (c)

FIGURA A.1 Representação molecular dos três estados da matéria. Em cada caso as esferas representam partículas que podem ser átomos, moléculas ou íons. (a) Em um sólido, as partículas têm um empacotamento apertado, mas continuam a oscilar. (b) Em um líquido, as partículas têm energia suficiente para se mover umas em relação às outras. (c) Em um gás, as partículas movem-se quase completamente livres e estão em constante movimento aleatório.

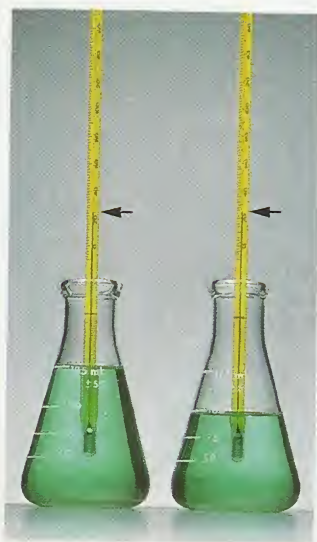



FIGURA A.2 A massa é uma propriedade extensiva, mas a temperatura é intensiva. Estas duas amostras de sulfato de ferro(II) em solução foram tiradas da mesma fonte: elas têm massas diferentes, mas a mesma temperatura.

As unidades de quantidade físicas e as escalas de temperatura são discutidas no Apêndice 1B.

A.1 Propriedades Físicas

A química está envolvida com as "propriedades" da matéria, isto é, com suas características distintivas. Uma **propriedade física** de uma substância é uma característica que podemos observar ou medir sem mudar a identidade dessa substância. A massa, por exemplo, é uma propriedade física da água; outra, é sua temperatura. As propriedades físicas incluem características, como o ponto de fusão (a temperatura na qual um sólido passa a líquido), a dureza, a cor, o estado da matéria (sólido, líquido ou gás) e a densidade. Uma **propriedade química** refere-se à capacidade de uma substância de transformar-se em outra substância. Uma propriedade química do gás hidrogênio, por exemplo, é que ele que reage com oxigênio (queima) para produzir água. Uma propriedade química do metal zinco é que ele reage com ácidos para produzir o gás hidrogênio.

As propriedades também são classificadas segundo sua dependência da massa da amostra. Uma **propriedade intensiva** independe da massa da amostra. A temperatura, por exemplo, é uma propriedade intensiva, porque poderíamos tomar uma amostra de qualquer tamanho de um banho uniforme de água e mediríamos a mesma temperatura (Fig. A.2). Uma **propriedade extensiva** é uma propriedade que depende da massa ("extensão") da amostra. O volume é uma propriedade extensiva: 2 kg de água ocupam um volume duas vezes maior do que 1 kg de água.

Algumas propriedades intensivas representam uma razão entre duas propriedades extensivas. Assim, a propriedade que chamamos de densidade é uma razão: a **densidade**, d, de uma amostra é sua massa, m, dividida pelo seu volume, V:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}, \quad \text{ou} \quad d = \frac{m}{V} \tag{1}$$

A densidade de uma substância independe do tamanho da amostra, porque quando o volume dobra, sua massa também dobra e a razão da massa pelo volume permanece constante. A densidade é, portanto, uma propriedade intensiva.

Nós distinguimos substâncias diferentes por suas propriedades intensivas. Por isso, podemos reconhecer uma amostra de matéria como sendo água observando sua cor, sua densidade ($1{,}00\ g{\cdot}cm^{-3}$), seus pontos de fusão (0°C) e de ebulição (100°C), e o fato de ser um líquido.

EXEMPLO A.1 Amostra de exercício: Cálculo do volume de uma amostra

Qual é o volume ocupado por 5,0 g de prata sólida? A densidade está listada no Apêndice 2D.

SOLUÇÃO O rearranjo da Eq. 1 dá

$$V = \frac{m}{d}$$

Podemos, agora, introduzir os dados. Note que quanto menor for a densidade (d), maior será o volume ocupado por uma amostra de mesma massa. A densidade da prata, dada no Apêndice 2D, é $10{,}50\ g{\cdot}cm^{-3}$; logo, o volume ocupado por 5,0 g do sólido é

$$V = \frac{5{,}0\ g}{10{,}50\ g{\cdot}cm^{-3}} = \frac{5{,}0}{10{,}50} cm^3 = 0{,}48\ cm^3$$

TESTE A.1A A densidade do selênio é $4{,}79\ g{\cdot}cm^{-3}$. Qual é a massa de $6{,}5\ cm^3$ de selênio?

[*Resposta*: 31 g]

TESTE A.1B A densidade do gás hélio em 273 K e 1,00 atm é $0{,}17685\ g{\cdot}L^{-1}$. Qual é o volume de um balão que contém 10,0 g de hélio nas mesmas condições?

As respostas dos Testes B estão na parte final deste livro.

Quando os cientistas medem as propriedades de uma substância, eles determinam e registram a acurácia e a precisão dos dados. Para ter certeza dos resultados, os cientistas usualmente repetem as medidas várias vezes. A **precisão** de uma medida refere-se a quão próximas essas medidas repetidas estão umas das outras. Quando se faz uma medição, o número de algarismos em que se pode acreditar é chamado de número de **algarismos significativos**. O apêndice 1C dá das regras para registrar os algarismos significativos e como eles devem ser usados nos cálculos. A **acurácia** de uma série de medições está relacionada a quão próximo o valor médio está do valor real. Até mesmo medidas precisas podem resultar em valores inacurados. Se, por exemplo, existe poeira, que não foi percebida, no prato da balança que estamos usando para medir a massa de uma

amostra de prata, ainda que possamos registrar as medidas com cinco algarismos significativos (como 5,0450 g, por exemplo), a massa registrada da amostra será inacurada.

As medidas são, freqüentemente, acompanhadas por dois tipos de erros. Um erro **sistemático** é um erro que está presente em todas as medidas repetidas de uma série. Um exemplo é o efeito da poeira no prato da balança, que distorce o resultado obtido para a massa da amostra sempre na mesma direção (a poeira faz com que cada amostra pareça mais pesada do que realmente é). Um **erro aleatório** é um erro que varia e pode ter média zero em um conjunto de medidas. Um exemplo disso é o efeito das rajadas de ar através de uma janela aberta, que pode mover o prato da balança aleatoriamente para cima e para baixo, diminuindo ou aumentando o resultado da medida da massa. Os cientistas tentam reduzir ao máximo o erro aleatório, realizando muitas medições e tomando a média dos resultados. Os erros sistemáticos são muito mais difíceis de identificar. Eles podem, entretanto, ser às vezes eliminados por comparação de resultados obtidos de forma independente em laboratórios diferentes ou pelo uso de técnicas diferentes.

As propriedades físicas são aquelas que não mudam a identidade de uma substância. As propriedades químicas são aquelas que mudam a identidade de uma substância. As propriedades extensivas dependem da massa da amostra, ao contrário das propriedades intensivas. A precisão de uma medida indica o quão próximo elas estão umas das outras, enquanto a acurácia de uma medida indica o quão próximo a média das medidas está do valor real.

A.2 Energia

Algumas reações químicas liberam muita energia (Fig A.3) e outras absorvem muita energia. Veremos que a compreensão do papel da energia é essencial para o entendimento dos fenômenos químicos e da estrutura de átomos e moléculas. Mas, o que é energia?

A palavra *energia* é tão comum em nossa linguagem diária que as pessoas têm uma idéia geral de seu significado. Para chegar a uma resposta técnica, entretanto, teríamos de utilizar a teoria da relatividade, o que está muito além do escopo deste livro. Em química, usamos uma definição prática de **energia**: nós a tratamos como *uma medida da capacidade de realizar trabalho*. Assim, a energia é necessária para levantar um peso ou para forçar uma corrente elétrica através de um circuito. Quanto maior for a energia de um objeto, maior será sua capacidade de realizar trabalho.

FIGURA A.3 Quando bromo é derramado em fósforo vermelho, ocorre uma reação química, na qual muita energia é liberada como calor e luz.

Media Link — Lab Video Figura A.3 Reação entre o fósforo e o bromo

A unidade SI de energia é o **joule** (J). Como se pode ver no Apêndice 1B,

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}$$

Cada batimento do coração humano usa em torno de 1 J de energia, e para erguer este livro (cuja massa é 1,5 kg, aproximadamente) do chão até soltá-lo sobre uma mesa de 0,97 m de altura são necessários cerca de 14 J (Fig. A.4). Como as trocas de energia nas reações químicas são da ordem de milhares de joules para as quantidades usualmente estudadas, é mais comum, em química, o uso da unidade prática quilojoule, kJ, que é definido como $1\ \text{kJ} = 10^3\ \text{J}$.

Os símbolos e as unidades são discutidos nos Apêndices 1A e 1B: kg é o símbolo do quilograma; m, do metro; e s do segundo.

Existem três contribuições para a energia: a energia cinética, a energia potencial e a energia eletromagnética. A **energia cinética**, E_c, é a energia dada a um corpo por seu movimento. Para um corpo de massa m movimentando-se a uma velocidade v, a energia cinética é

$$E_c = \tfrac{1}{2}mv^2 \qquad (2)^*$$

Um asterisco junto ao número da equação significa que ela aparece na lista de Key Equations no *site* deste livro: www.whfreeman.com/chemicalprinciples/3e.

Um corpo pesado que viaja rapidamente tem energia cinética elevada. Um corpo em repouso (estacionário, $v = 0$) tem energia cinética igual a zero.

Os números que terminam em zero são seguidos por um ponto decimal quando todos os dígitos precedentes são significativos (veja o Apêndice 1C).

EXEMPLO A.2 Amostra de exercício: Cálculo da energia cinética

Qual é a energia necessária para acelerar uma pessoa em uma bicicleta cuja massa total é 75 kg até 8,9 m.s^{-1}, partindo do repouso e desprezando o atrito e a resistência do ar?

SOLUÇÃO Para calcular a energia, substituímos os dados na Eq. 2:

$$E_c = \tfrac{1}{2}mv^2, \qquad E_c = \tfrac{1}{2} \times (75\ \text{kg}) \times (8{,}9\ \text{m·s}^{-1})^2$$
$$= 3{,}0 \times 10^3\ \underbrace{\text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}}_{\text{J}} = 3{,}0\ \text{kJ}$$

Para manter essa velocidade contra o atrito e a resistência do ar é necessário consumir mais energia.

FIGURA A.4 A energia necessária para levantar do chão este livro que você está lendo até soltá-lo sobre a mesa é aproximadamente 14 J. A mesma quantidade de energia será liberada se o livro cair da mesa ao chão.

TESTE A.2A Calcule a energia cinética de uma bola cuja massa é 0,050 kg e que viaja à velocidade de 25 $m \cdot s^{-1}$.

[*Resposta*: 16 J]

TESTE A.2B Este livro (massa 1,5 kg) caiu de uma mesa. Calcule sua energia cinética no instante exato em que ele atinge seu pé. Nesse momento, sua velocidade é de 3,0 $m \cdot s^{-1}$.

A energia potencial também é comumente representada por *V*.

O conceito de força é explicado na Seção A3. Um campo é uma região em que uma força age.

A **energia potencial**, E_P, de um objeto é sua energia em função de sua posição em um campo de força. Não existe uma fórmula única para a energia potencial de um objeto, porque ela depende da natureza das forças que agem sobre ele. Dois casos simples, entretanto, são importantes em química: a energia potencial gravitacional (para uma partícula em um campo gravitacional) e a energia potencial de Coulomb (para uma partícula carregada em um campo eletromagnético).

Um corpo de massa *m* que está a uma altura *h* acima da superfície da Terra tem energia potencial gravitacional

$$E_p = mgh \qquad (3)^*$$

em relação a sua energia potencial na superfície (Fig. A.5), em que *g* é a *aceleração de queda livre* (chamada comumente de "aceleração da gravidade"). O valor de *g* depende da posição do objeto na Terra, mas os valores típicos de *g* estão próximos do "*valor padrão*" 9,81 $m \cdot s^{-2}$ que usaremos em todos os cálculos. A equação 3 mostra que, quanto maior for a altitude de um objeto, maior será a sua energia potencial.

EXEMPLO A.3 Amostra de exercício: Cálculo da variação da energia potencial gravitacional

Uma pessoa com massa 65 kg sobe um lance de escadaria entre dois andares de um prédio que estão separados por 3,0 m. Qual é mudança de energia potencial da pessoa?

SOLUÇÃO A energia potencial da pessoa que está no andar de cima em relação à que ela teria no andar de baixo é

$$E_p = mgh, \qquad E_p = (65\ kg) \times (9{,}81\ m \cdot s^{-2}) \times (3{,}0\ m)$$
$$= 1{,}9 \times 10^3\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} = 1{,}9\ kJ$$

Essa energia tem que ser fornecida por um processo químico: a digestão de alimentos.

TESTE A.3A Qual é a energia potencial gravitacional deste livro (1,5 kg de massa) quando ele está sobre uma mesa de 0,82 m de altura em relação à energia potencial que teria se estivesse no chão?

[*Resposta*: 12 J]

TESTE A.3B Quanta energia tem de ser gasta para levar uma lata de refrigerante (massa 0,350 kg) até o topo do edifício Sears Tower na cidade de Chicago, nos Estados Unidos (altura 443 m)?

FIGURA A.5 A energia potencial de uma massa *m* em um campo gravitacional é proporcional à sua altitude *h* acima de um certo ponto (o "chão"), que é tomado como referência e corresponde à energia potencial zero.

A energia devida à atração e repulsão entre cargas elétricas é de grande importância em química, que trata de elétrons, núcleos atômicos e íons, todos com carga. A **energia potencial de Coulomb** de uma partícula de carga q_1 colocada a uma distância *r* de outra partícula de carga q_2 é proporcional às duas cargas e ao inverso da distância entre elas:

$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (4)^*$$

Nessa expressão, que se aplica quando as duas cargas estão no vácuo, ε_0 (epsilon zero) é uma constante fundamental chamada "permissividade no vácuo); e seu valor é $8{,}854 \times 10^{-12}$ $J^{-1} \cdot C^2 \cdot m^1$. A energia é obtida em joules quando as cargas são dadas em coulombs (C, a unidade

SI de carga) e sua separação, em metros (m). A carga de um elétron é $-e$, com $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C, a "carga fundamental". A energia potencial de Coulomb se aproxima de zero quando a distância entre as duas partículas tende a infinito. Se as duas partículas têm a mesma carga – se são dois elétrons, por exemplo –, o numerador $q_1 q_2$ e, portanto, Ep, é positivo e a energia potencial *aumenta* (torna-se mais fortemente positiva) quando elas se aproximam (r diminui). Se as partículas têm cargas opostas —um elétron e um núcleo atômico, por exemplo – então, o numerador e, portanto, E_P, é negativo e a energia potencial *decresce* (torna-se mais negativa) quando a separação das partículas diminui (Fig. A.6).

As partículas subatômicas, como os elétrons e núcleos, são apresentadas na Seção B.

FIGURA A.6 Variação da energia potencial de duas cargas opostas (uma representada pelo círculo vermelho e, a outra, pelo círculo verde) com a distância entre elas. Observe que a energia potencial diminui quando as cargas se aproximam.

O que chamamos de "energia eletromagnética" é a energia do **campo eletromagnético**, isto é, a energia transportada pelas ondas de rádio, ondas de luz e raios X. Um campo eletromagnético é gerado pela aceleração de partículas carregadas e tem dois componentes: um campo elétrico oscilante e um **campo magnético** oscilante (Fig. A.7). A diferença crucial é que um campo elétrico afeta as partículas carregadas quando elas estão paradas ou em movimento, enquanto que um campo magnético só afeta as partículas carregadas quando elas estão em movimento.

A **energia total**, E, de uma partícula é a soma de suas energias cinética e potencial:

$$\text{Energia total} = \text{energia cinética} + \text{energia potencial}, \quad \text{ou} \quad E = E_C + E_P \qquad (5)^*$$

Uma característica muito importante da energia total de um objeto é que ela é constante, se não existem influências externas. A energia cinética e a energia potencial podem converter-se uma na outra, mas sua soma é constante. Resumimos essa observação ao dizer que a *energia é conservada*. As energias cinética e potencial podem se interconverter, mas a soma, para um dado objeto, é constante. Assim, por exemplo, uma bola jogada para o alto tem, inicialmente, alta energia cinética e energia potencial igual a zero. No topo de seu vôo, ela tem energia cinética igual a zero e alta energia potencial. Ao retornar à Terra, entretanto, sua energia cinética aumenta e sua energia potencial se aproxima novamente de zero. Em cada estágio, sua energia *total* é igual à energia inicial (Fig. A.8). Quando atinge a Terra, a bola não está mais isolada e sua energia é dissipada na forma de **movimento térmico**, o movimento aleatório e caótico de átomos e moléculas. Se adicionássemos as energias cinética e potencial, constataríamos que a energia total da Terra teria aumentado pela mesma quantidade perdida pela bola. Nunca foi observada qualquer exceção à **lei de conservação de energia**,a observação de que a energia não pode ser criada ou destruída. Uma região do universo – um átomo, por exemplo – pode perder energia, mas outra região do espaço terá de ganhar a mesma energia.

Energia e a Massa são equivalentes e podem ser interconvertidas. Einstein deduziu a expressão $E = mc^2$, em que c é a velocidade da luz.

A energia cinética é resultado do movimento; a energia potencial é resultado da posição. Um campo eletromagnético transporta energia através do espaço.

A.3 Força

Uma **força**, F, é uma influência que modifica o estado de movimento de um objeto. Para abrir uma porta, por exemplo, nós exercemos uma força— o impulso inicial para começar o balanço de abertura da porta – e o mesmo acontece ao acertar uma bola com um chute. De acordo com a segunda lei do movimento de Newton, quando um objeto experimenta uma força ele sofre uma **aceleração**. A aceleração, a, de um objeto, a taxa de variação de sua velocidade, é proporcional à força que ele experimenta. Explicitamente,

$$\text{Massa} \times \text{aceleração} = \text{força}, \quad \text{ou} \quad ma = F \qquad (6)$$

FIGURA A.7 Um campo eletromagnético oscila no tempo e no espaço. O campo magnético é perpendicular ao campo elétrico. O comprimento de uma seta em qualquer ponto representa a intensidade do campo nesse ponto e sua orientação representa a direção. Os dois campos são perpendiculares à direção em que a radiação se propaga.

FIGURA A.8 A energia cinética (representada pela altura da barra verde clara) e a energia potencial (a barra verde escura) são interconversíveis, mas sua soma (a altura total da barra) é constante na ausência de influências externas, como a resistência do ar. Uma bola lançada de baixo para cima perde energia cinética à medida que perde aceleração, mas ganha energia potencial. O inverso ocorre quando a bola cai no chão.

em que m é a massa do objeto. Essa expressão nos diz que uma força mais intensa é necessária para acelerar um objeto pesado do que para acelerar um objeto mais leve até a mesma velocidade.

A **velocidade**, isto é, a magnitude da taxa de troca de posição, com que a posição de um objeto se altera tem intensidade e direção. Então, quando uma força atua, ela pode fazer variar somente a intensidade, somente a direção ou ambas, simultaneamente (Fig. A.9). Quando aceleramos um carro em linha reta, mudamos a intensidade da velocidade mas não a direção, porque aplicamos uma força através da rotação das rodas do carro e do seu contato com o chão. Para parar um carro, aplicamos uma força que se opõe ao movimento. Uma força, entretanto, também pode atuar sem mudar a velocidade: se um objeto é forçado a viajar em uma direção diferente na mesma velocidade, ele sofre uma aceleração, porque a velocidade envolve a intensidade e a direção. Quando uma bola bate no chão, por exemplo, a força exercida pelo chão inverte a direção do movimento da bola sem afetar muito sua velocidade.

Uma força também pode ser usada para mover um objeto entre posições com energia potencial diferente. É necessário, por exemplo, usar uma força para levantar um livro do chão contra a força da gravidade (outra força). Também é necessário usar uma força para esticar uma mola ou para separar um átomo de outro em uma molécula. Essa relação também pode ser considerada sob outro ponto de vista: quando um objeto se move contra uma força em oposição, sua energia potencial aumenta. Assim, quando erguemos este livro do chão até a mesa, contra a força da gravidade, a energia potencial do livro aumenta. Chamamos o movimento contra uma força em oposição de **trabalho** e dizemos que fazemos um trabalho quando levantamos o livro do chão até a mesa.

A aceleração, isto é, a taxa de variação da velocidade, é proporcional à força aplicada: $ma = F$. O trabalho é o movimento contra uma força em oposição.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Identificar propriedades como sendo físicas ou químicas, intensivas ou extensivas.
- ❑ 2 Usar a densidade de uma substância em cálculos (Exemplo A.1).
- ❑ 3 Calcular a energia cinética de um objeto (Exemplo A.2).
- ❑ 4 Calcular a energia potencial gravitacional de um objeto (Exemplo A.3).
- ❑ 5 Distinguir entre as diferentes formas de energia descritas nesta seção.

EXERCÍCIOS

A.1 Classifique as seguintes propriedades como físicas ou químicas: (a) os objetos feitos de prata ficam escuros com o tempo; (b) a cor vermelha dos rubis deve-se à presença de íons crômio; (c) o ponto de ebulição do etanol é 78°C.

A.2 Um químico investiga os pontos de ebulição e de fusão, bem como a inflamabilidade da acetona, um componente do removedor de esmalte de unhas. Quais dessas propriedades são físicas e quais são químicas?

A.3 Identifique todas as propriedades físicas e as mudanças nesta afirmação: "A temperatura do solo é um fator importante para o amadurecimento das laranjas, porque afeta a evaporação de água e a umidade do ar circundante".

A.4 Identifique todas as propriedades químicas e as mudanças nesta afirmação; "O cobre é um elemento marrom avermelhado, obtido de minerais que contêm sulfeto de cobre por aquecimento no ar, com formação de óxido de cobre. O aquecimento do

Antes Depois

Força Velocidade

(a)

Força

Velocidade

(b)

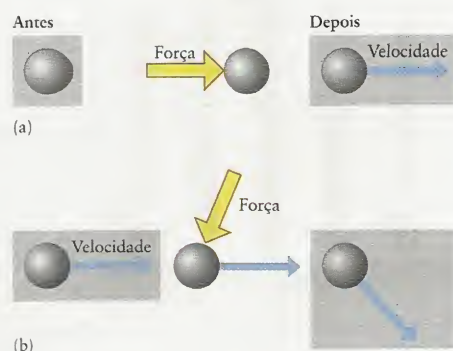



FIGURA A.9 (a) Quando uma força atua ao longo da direção de propagação, o módulo da velocidade varia, mas não a direção do movimento. (b) A direção de propagação pode variar sem afetar o módulo da velocidade se a força for aplicada na direção apropriada. Ambas as variações de velocidade implicam aceleração.

óxido de cobre com carbono produz cobre impuro, que é purificado por eletrólise".

A.5 Diga se as seguintes propriedades são extensivas ou intensivas: (a) a temperatura na qual o gelo derrete; (b) a cor do cloreto de níquel; (c) a energia produzida na queima da gasolina; (d) o preço da gasolina.

A.6 Diga se as seguintes propriedades são extensivas ou intensivas: (a) o preço da platina; (b) a umidade da atmosfera; (c) a pressão de ar em um pneu; (d) a dureza do concreto.

A.7 Quando se deixa cair uma peça de metal com massa 112,32 g em um cilindro graduado que contém 23,45 ml de água, o nível da água sobe para 29,27 ml. Qual é a densidade do metal (em gramas por centímetro cúbico)?

A.8 Quando se deixa cair uma peça de metal com massa 10,00 g em um cilindro graduado que contém 8,75 ml de água, o nível de água sobe para 9,87 ml. Qual é a densidade do metal (em gramas por centímetro cúbico)?

A.9 A densidade do diamante é 3,51 $g{\cdot}cm^{-3}$. A unidade prática internacional (que não é SI) para a pesagem de diamantes é o "quilate" (1 quilate = 200 mg, exatamente). Qual é o volume de um diamante de 0,750 quilates?

A.10 Que volume (em centímetros cúbicos) de chumbo (densidade 11,3 $g{\cdot}cm^{-3}$) tem a mesma massa que 375 cm3 de uma tora de sequóia (densidade 0,38 $g{\cdot}cm^{-3}$)?

A.11 Calcule a densidade média de um átomo de urânio imaginando que ele é uma esfera de raio 138 pm cuja massa é $3{,}95 \times 10^{-22}$ g. O volume de uma esfera é $(4/3)\pi r^3$, em que r é o raio. Expresse a densidade do átomo de urânio em gramas por centímetro cúbico. A densidade do metal urânio é 18,95 $g{\cdot}cm^{-3}$. O que sua resposta sugere sobre o modo como os átomos estão empacotados no metal?

A.12 Um químico usou um conjunto de quatro experimentos para determinar a densidade do metal magnésio como sendo 1,68 $g{\cdot}cm^{-3}$, 1,67 $g{\cdot}cm^{-3}$, 1,69 $g{\cdot}cm^{-3}$ e 1,69 $g{\cdot}cm^{-3}$. O valor aceito para a densidade do magnésio é 1,74 $g{\cdot}cm^{-3}$. O que você pode concluir sobre a precisão e a acurácia dos dados do químico?

A.13 A densidade de um metal foi medida por dois métodos diferentes. Calcule a densidade encontrada em cada caso. Indique o método mais preciso. (a) As dimensões de um bloco retangular do metal foram medidas, obtendo-se 1,10 cm × 0,531 cm × 0,212 cm. Sua massa é 0,213 g. (b) A massa de um cilindro de água cheio até 19,65 ml mediu 39,753 g. Quando uma peça do metal foi colocada na água, o nível subiu para 20,37 ml e a massa do cilindro com o metal mediu 41,003 g.

A.14 Imagine que a massa de um átomo está totalmente concentrada em seu núcleo, uma esfera de raio $1{,}5 \times 10^{-5}$ pm. (a) Se a massa de um átomo de carbono é $2{,}0 \times 10^{-23}$ g, qual é a densidade do núcleo do carbono? O volume de uma esfera é $(4/3)\pi r^3$, em que r é o raio. (b) Qual seria o raio da Terra se sua matéria fosse comprimida até a densidade do núcleo do carbono? (O raio médio daTerra é $6{,}4 \times 10^3$ e sua densidade média é 5,5 $g{\cdot}cm^{-3}$.)

A.15 A velocidade máxima de uma galinha no chão é de 14 $km{\cdot}h^{-1}$. Calcule a energia cinética de uma galinha, cuja massa é 4,2 kg, que atravessa uma estrada em sua velocidade máxima.

A.16 Marte orbita o Sol com velocidade 25 $km{\cdot}s^{-1}$. Uma nave espacial que tenta pousar em Marte precisa ajustar-se à velocidade da órbita. Se a massa da nave espacial é $2{,}5 \times 10^5$ kg, qual é sua energia cinética quando sua velocidade for igual à de Marte?

A.17 Um veículo cuja massa é 2,8 t reduz sua velocidade de 100 $km.h^{-1}$ para 50 $km{\cdot}h^{-1}$ ao entrar em uma cidade. Quanta energia poderia ser recuperada em vez de se dissipar como calor? Até que altura, desprezando o atrito e outras perdas, essa energia poderia, ao ser usada, levar o veículo ladeira acima?

A.18 Qual é a energia mínima que um jogador de futebol gasta ao chutar uma bola com massa 0,51 kg sobre uma trave de 3,0 m de altura?

A.19 Tem sido dito ironicamente que o único exercício que algumas pessoas fazem é levar um garfo à boca. Qual é a energia gasta para levantar um garfo cheio, cuja massa é 40,0 g, até a altura de 0,50 m, 30 vezes durante uma refeição?

A.20 Um esquiador desce por uma pista em linha reta, praticamente sem atrito. Se a massa do esquiador, com seu equipamento completo, é 99,5 kg e a altura da pista é 244 m, qual é a energia cinética do esquiador quando ele chega ao fim da pista? Ignore a resistência do vento.

A.21 Uma bola de massa 0,95 kg é atirada no chão de uma altura igual a 13,9 m. (a) Qual é a energia cinética na metade do caminho? (b) Qual é a sua energia cinética ao atingir o solo?

A.22 A expressão $E_P = mgh$ aplica-se somente nas vizinhanças da superfície da Terra. A expressão geral para a energia potencial de uma massa m colocada à distância R do centro da Terra (de massa m_T) é $E_P = -Gm_Tm/R$. Escreva $R = R_T + h$, em que R_T é o raio da Terra, e mostre que quando $h << R_T$, essa expressão geral se reduz ao caso especial e encontre uma expressão para g. Você vai precisar usar a expansão $(1 + x)^{-1} = 1 - x + \cdots$.

A.23 A expressão para a energia potencial de Coulomb é muito semelhante à expressão da energia potencial gravitacional geral, dada no Exercício A.22. Será que existe uma expressão semelhante a $E_P = mgh$ para a mudança de energia potencial quando um elétron muito afastado de um próton se aproxima até uma distância h muito pequena? Encontre a expressão da forma $E_P = mgh$, com uma expressão apropriada para g, usando o mesmo procedimento do Exercício A.22.

A.24 Um elétron em um tubo de raios catódicos experimenta uma aceleração constante de $1{,}2 \times 10^6$ $m{\cdot}s^{-2}$ sobre uma distância de 0,85 cm. Que força em newtons (N) teve de ser exercida sobre o elétron? A massa de um elétron é $9{,}1 \times 10^{-31}$ kg.

A.25 Calcule a energia liberada quando um elétron vai do infinito até a distância de 53 pm de um próton. (Essa é a distância mais provável entre o elétron e o núcleo de um átomo de hidrogênio.) A verdadeira energia liberada quando um elétron e um próton formam um átomo de hidrogênio é 13,6 elétron-volts (eV, 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J). Explique a diferença.

A.26 A pressão é definida como uma força dividida pela área sobre a qual a força é exercida. Obtenha as unidades SI de pressão (verifique a resposta no Apêndice 1B).

A.27 Mostre que o produto das unidades SI de pressão e volume é igual à unidade SI de energia.

A.28 Que combinação das unidades SI de corrente, diferença de potencial e resistência tem as mesmas dimensões da unidade SI de energia?

A.29 A massa de um frasco é 43,50 g quando ele está vazio e 105,50 g quando ele está cheio de água. Quando o frasco está cheio de outro líquido, a massa é 96,75 g. Qual é a densidade do segundo líquido?

A.30 O peso de um objeto é a força que ele exerce devido à aceleração gravitacional de um corpo de grande massa (como a Terra) e, para um objeto de massa m, é igual a mg, em que g é a aceleração em queda livre. Na superfície da Terra, $g = 9{,}8$ $m{\cdot}s^{-2}$. Imagine que, em um planeta de uma galáxia distante, a aceleração da queda livre é 9,8 coburg (1 coburg = 2,78 $m{\cdot}s^{-2}$). Os habitantes desse planeta descobriram um elemento a que deram o nome de iibina. O peso de uma dada amostra de iibina é 5,70 lome (1 lome = 1,3 N). Qual seria o peso (em newtons) da amostra desse elemento na Terra?

B ELEMENTOS E ÁTOMOS

A ciência é a busca da simplicidade. Embora a complexidade do mundo pareça ilimitada, ela tem origem na simplicidade fundamental que a ciência busca descrever. A contribuição da química para essa busca é mostrar como tudo que nos cerca – montanhas, árvores, pessoas, computadores, cérebros, concreto, oceanos – é, de fato, constituído por um punhado de entidades simples.

Os gregos antigos tinham a mesma idéia. Eles pensavam que havia quatro elementos – terra, ar, fogo e água – que podiam produzir todas as outras substâncias quando combinados nas proporções corretas. Seu conceito de elemento é semelhante ao nosso, mas, sabemos agora, com base em experimentos, que existem na realidade mais de 100 elementos que – em várias combinações – compõem toda a matéria da Terra (Fig. B.1).

O Apêndice 2D lista os nomes e símbolos químicos de todos os elementos e dá a origem dos seus nomes.

B.1 Átomos

Os gregos perguntavam-se o que aconteceria se eles dividissem a matéria em peças cada vez menores. Haveria um ponto no qual teriam de parar, porque os pedaços não teriam mais as mesmas propriedades do conjunto, ou eles poderiam continuar indefinidamente? Sabemos hoje que existe um ponto em que temos de parar. Em outras palavras, a matéria é feita de partículas inimaginavelmente pequenas. A menor partícula possível de um elemento é chamada de **átomo**. A história do desenvolvimento do modelo moderno do átomo é uma excelente ilustração de como os modelos científicos são construídos e revisados.

O nome *atom* vem do grego e significa "não-divisível".

O primeiro argumento convincente em favor dos átomos foi apresentado, em 1807, pelo professor e químico inglês John Dalton (Fig. B.2). Ele mediu muitas vezes a razão entre as massas dos elementos que se combinam para formar as substâncias a que chamamos de "compostos" e verificou que as razões entre as massas mostravam uma tendência. Ele encontrou, por exemplo, 8 g de oxigênio para cada 1 g de hidrogênio em todas as amostras de água que estudou, mas que em outro composto dos dois elementos (peróxido de hidrogênio), havia 16 g de oxigênio para cada 1 g de hidrogênio. Dados desse tipo levaram Dalton a desenvolver sua *hipótese atômica*:

1. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos.
2. Os átomos de diferentes elementos têm massas diferentes.
3. Um composto tem uma combinação específica de átomos de mais de um elemento.
4. Em uma reação química, os átomos não são criados nem destruídos, porém trocam de parceiros para produzir novas substâncias.

Hoje em dia, a instrumentação de que dispomos fornece evidências muito mais diretas da existência dos átomos (Fig. B.3). Não existem mais dúvidas de que os átomos existem e que eles são as unidades que formam os elementos. Na verdade, os químicos usam a existência dos átomos para definir o elemento: um **elemento** é uma substância composta por um único tipo de átomo. Até 2003, 111 elementos haviam sido descobertos ou criados, mas em alguns casos somente em

FIGURA B.1 Amostras de elementos comuns. Em sentido horário, a partir do bromo líquido de cor marrom avermelhada, estão o mercúrio líquido prateado e os sólidos iodo, cádmio, fósforo vermelho e cobre.

quantidades muito pequenas. Assim, quando o elemento 110 foi fabricado, somente dois átomos do elemento foram produzidos e, mesmo assim, por uma pequena fração de segundo antes que se desintegrassem.

Toda a matéria é feita de várias combinações de formas simples da matéria, chamadas elementos químicos. Um elemento é uma substância formada por um único tipo de átomo.

B.2 Modelo Nuclear

Dalton concebia os átomos como se fossem esferas perfeitas, como as bolas de bilhar. Hoje, sabemos que os átomos têm estrutura interna: eles são constituídos de **partículas subatômicas**, ainda menores. Ao investigar a estrutura interna dos átomos, é possível perceber por que os elementos diferem uns dos outros. A diferença depende do número de cada tipo de partícula subatômica dos átomos do elemento.

A primeira evidência experimental da estrutura interna dos átomos foi a descoberta, em 1897, da primeira partícula subatômica, o elétron. O físico britânico J. J. Thomson (Fig. B.4) estava investigando os "raios catódicos", isto é, os raios emitidos quando uma grande diferença de potencial (alta voltagem ou alta tensão) é aplicada entre dois eletrodos (contatos metálicos) em um tubo de vidro sob vácuo (Fig. B.5). Thomson mostrou que os raios catódicos eram feixes de partículas com cargas negativas. Elas provêm dos átomos do eletrodo que tem carga negativa, e é chamado de *catodo*. Thomson descobriu que as partículas carregadas eram sempre as mesmas, independentemente do metal usado para o catodo. Ele concluiu que eram parte constitutiva de *todos* os átomos. Essas partículas foram chamadas de *elétrons* (representados por e^-).

Thomson conseguiu medir o valor de e/m_e, a razão entre a magnitude da carga do elétron e e sua massa m_e. Outros pesquisadores, posteriormente, mais notavelmente o físico americano Robert Millikan, conduziram experimentos que permitiram a determinação da carga do elétron. Millikan projetou um equipamento engenhoso, no qual podia medir a massa de pequenas gotas de óleo observando a velocidade com que elas caíam em uma câmara contendo partículas de um gás ionizado que se uniam às gotas de óleo (Fig. B.6). Ele, então, aplicava um campo elétrico que atraía as gotas para cima. A partir do campo elétrico necessário para contrabalançar a força da gravidade, ele determinava os valores da carga das partículas. Como cada gotícula de óleo podia suportar mais de um elétron, ele tomou a carga de um elétron como sendo o menor incremento de carga entre as gotículas. O valor mais recente é $-e$, com $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C. O valor, $-e$, é considerado "uma unidade" de carga negativa, e, o valor e, "uma unidade" de carga positiva. A massa do elétron foi calculada combinando-se essa carga com a razão e/m_e, medida por Thomson, e o valor encontrado foi $9{,}1 \times 10^{-31}$ kg.

Embora os elétrons tenham carga negativa, os átomos como um todo têm carga zero. Portanto, os cientistas do começo do século XX sabiam que cada átomo deve conter um número

FIGURA B.2 John Dalton (1776–1844), o professor inglês que usou medidas experimentais para sustentar que a matéria era formada por átomos.

Os átomos de um elemento não são exatamente os mesmos, pois podem ter massas ligeiramente diferentes. Veremos esse aspecto na Seção B.3.

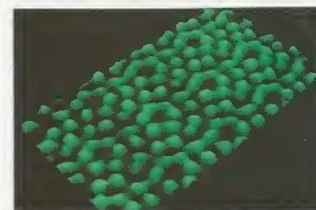



FIGURA B.3 Átomos individuais podem ser vistos como protuberâncias sobre a superfície de um sólido através de uma técnica chamada microscopia de varredura por tunelamento (MVT). Esta é uma imagem do silício.

FIGURA B.5 Aparelho usado por J. J. Thomson para investigar as propriedades dos elétrons. Um campo elétrico é colocado entre duas placas e um campo magnético, aplicado perpendicularmente ao campo elétrico.

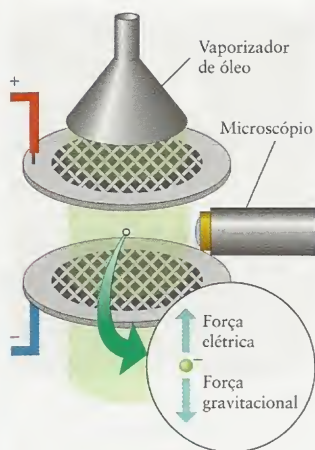



FIGURA B.4 Joseph John Thomson (1856–1940), com o equipamento que usou para descobrir o elétron.

Vaporizador de óleo
Microscópio
Força elétrica
Força gravitacional

FIGURA B.6 Uma representação esquemática do experimento de Millikan da gota de óleo. O óleo é pulverizado como uma nuvem fina em uma câmara que contém um gás carregado e a velocidade de queda entre as duas placas é medida com um microscópio. As partículas com carga (íons) são geradas no gás por exposição aos raios X. A queda da gota carregada é contrariada pelo campo elétrico.

suficiente de cargas positivas para cancelar a carga negativa. Mas, onde estava a carga positiva? Thomson sugeriu um modelo de átomo como uma bolha de material gelatinoso com carga positiva e elétrons suspensos nela, como passas em um pudim. Esse modelo, entretanto, foi derrubado em 1908 por outra observação experimental. Ernest Rutherford (Fig. B.7) sabia que alguns elementos, incluindo o radônio, emitiam feixes de partículas com carga positiva, que ele chamou de partículas α (partículas alfa). Ele pediu a dois de seus estudantes, Hans Geiger e Ernest Marsden, para atirarem partículas α contra um pedaço de folha de platina com alguns poucos átomos de espessura (Fig. B.8). Se os átomos fossem de fato bolhas de geléia com carga positiva, todas as partículas α deveriam passar facilmente através da folha, sofrendo eventualmente alguma ligeira deflexão.

O que Geiger e Marsden observaram perturbou a todos. Embora quase todas as partículas α tivessem passado e sofressem muito pouca deflexão, cerca de 1 em cada 20.000 sofria uma deflexão superior a 90°, e algumas poucas partículas α retornavam à direção de partida. "Isso era quase tão incrível", disse Rutherford, "como se alguém tivesse disparado uma bala de 15 polegadas em um tecido de papel e ela voltasse, acertando o autor do disparo".

Em experimentos posteriores, uma folha de ouro foi usado com resultados semelhantes.

Os resultados do experimento de Geiger-Marsden sugeriam um modelo de átomo no qual existe uma densa carga positiva central circundada por um grande volume de espaço quase vazio. Rutherford chamou essa região de carga positiva de **núcleo atômico**. Seu raciocínio é que quando uma partícula α com carga positiva atingia diretamente o núcleo pesado de platina, ela era fortemente repelida pela carga positiva do núcleo, sofrendo deflexão de um ângulo grande, como uma bola de tênis que atinge uma bala de canhão parada (Fig B.9).

De acordo com o corrente **modelo nuclear** do átomo, os elétrons estão dispersos no espaço em torno do núcleo. Em comparação com o tamanho do núcleo (diâmetro de cerca de 10^{-14} m), o espaço ocupado pelos elétrons é enorme (diâmetro de cerca de 10^{-9} m; cem mil vezes maior). Se o núcleo de um átomo tivesse o tamanho de uma mosca no centro de um campo de beisebol, então o espaço ocupado pelos elétrons vizinhos deveria ser aproximadamente do tamanho do estádio de beisebol inteiro (Fig. B.10).

FIGURA B.7 Ernest Rutherford (1871–1937), responsável por muitas descobertas sobre a estrutura do átomo e seu núcleo.

A carga positiva do núcleo cancela exatamente a carga negativa dos elétrons circundantes. Por isso, para cada elétron que está fora do núcleo deve existir uma partícula de carga positiva dentro do núcleo. As partículas que têm carga positiva são chamadas de **prótons** (representados por p) e suas propriedades estão listadas na Tabela B.1. Um próton é praticamente 2.000 vezes mais pesado do que um elétron e tem uma unidade de carga positiva.

O número de prótons do núcleo atômico de um elemento é chamado de **número atômico**, Z, do elemento. Assim, por exemplo, para o hidrogênio, $Z = 1$, o que nos diz que o núcleo de

Tela fluorescente
Cintilações
Partículas α
Partículas α
1 em 20 000
Folha de platina

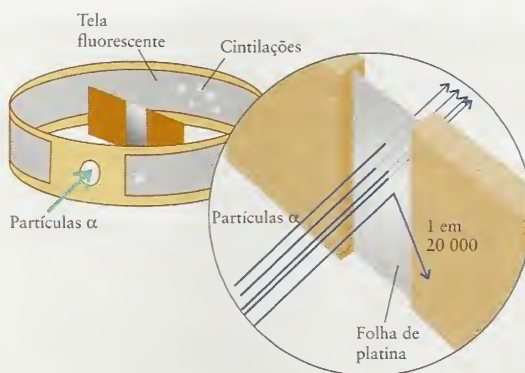



FIGURA B.8 Parte do arranjo experimental usado por Geiger e Marsden. As partículas α vinham de uma amostra do gás radioativo radônio. Elas passavam por um furo para o interior de uma câmara cilíndrica com as paredes cobertas com sulfeto de zinco. As partículas α atingiam a folha de platina montada no interior do cilindro e suas deflexões eram medidas observando-se lampejos de luz (cintilações) quando atingiam a tela de sulfeto de zinco. Uma em cada 20.000 partículas α, aproximadamente, era defletida em ângulos muito grandes. A maior parte das partículas atravessava a folha de platina sem sofrer deflexão.

TABELA B.1 Propriedades das Partículas Subatômicas

Partícula	Símbolo	Carga*	Massa
elétron	e^-	−1	$9{,}109 \times 10^{-31}$
próton	p	+1	$1{,}673 \times 10^{-27}$
nêutron	n	0	$1{,}675 \times 10^{-27}$

*As cargas são dadas como múltiplos da carga de um próton, que vale nas unidades SI $1{,}602 \times 10^{-19}$ C (veja o Apêndice 1B).

um átomo de hidrogênio tem um próton. O hélio tem $Z = 2$; logo, seu núcleo contém 2 prótons. Henry Moseley, um jovem cientista britânico, foi o primeiro a determinar números atômicos com precisão, pouco tempo antes de ser morto em ação na I Guerra Mundial. Moseley sabia que, quando os elementos são bombardeados com elétrons rápidos (os raios catódicos do experimento de Thomson), eles emitem raios X. Ele descobriu que as propriedades dos raios X emitidos por um elemento dependem de seu número atômico e foi capaz de determinar os valores de Z de muitos elementos estudando a radiação emitida por eles. Desde então, os cientistas determinaram o número atômico de todos os elementos conhecidos (veja a lista de elementos na contracapa posterior do livro).

No modelo nuclear do átomo, todas as cargas positivas e quase toda a massa estão concentradas no pequeno núcleo, e todos os elétrons com carga negativa circundam o núcleo. O número atômico é o número de prótons do núcleo. Existe igual número de elétrons fora do núcleo.

FIGURA B.9 O modelo do átomo de Rutherford explica por que quase todas as partículas α passam sem deflexão pela folha de platina, enquanto algumas poucas – as que atingem o núcleo diretamente – sofrem uma grande deflexão. A maior parte do átomo é feita de espaço vazio, com uma população rarefeita de elétrons. Os núcleos são muito menores em relação a seus átomos do que é mostrado aqui.

B.3 Nêutrons

Os avanços tecnológicos da eletrônica, no início do XX, levaram à invenção do **espectrômetro de massas**, um instrumento que permite a determinação da massa de um átomo (Fig. B.11). Os espectrômetros de massas estão descritos com mais detalhes na Técnica Principal 5, no fim do Capítulo 18.

Imaginemos que estamos usando um dos primeiros espectrômetros de massas. Em primeiro lugar, é preciso bombear o ar para fora do instrumento. Depois, deixamos entrar na câmara de ionização um elemento na forma de gás (neônio, por exemplo) ou na forma de vapor de um elemento líquido ou sólido (como o mercúrio ou o zinco, por exemplo). Na câmara, os átomos de gás ou vapor são expostos a um feixe de elétrons muito rápidos. Quando um dos elétrons acelerados colide com um átomo, choca-se com outro elétron, expelindo-o e deixando o átomo com carga positiva. Em outras palavras, a colisão cria um **íon positivo**, um átomo com uma carga elétrica positiva. Os íons positivos são acelerados para fora da câmara por um campo elétrico forte aplicado entre duas grades metálicas. As velocidades atingidas pelos íons dependem de suas massas: os íons mais leves atingem velocidades maiores do que os mais pesados.

Os íons que se movem rapidamente passam entre os pólos de um eletroímã. O campo magnético encurva a trajetória dos íons de uma forma que depende de sua velocidade e da intensidade do campo. Cada íon que chega a um detector produz um sinal. O instrumento combina

FIGURA B.10 Imagine uma mosca no centro deste estádio: seria esse o tamanho relativo do núcleo de um átomo se ele fosse ampliado até o tamanho do estádio.

FIGURA B.11 Um espectrômetro de massas é usado para medir as massas dos átomos. À medida que muda a intensidade do campo magnético, o caminho dos íons acelerados movimenta-se de A para C. Quando o caminho está em B, o detector de íons manda um sinal para o registrador. A massa do íon é proporcional à intensidade do campo magnético necessária para mover o feixe até a posição correta.

os sinais em um **espectro de massas**, um gráfico do sinal detectado contra o a intendidade do campo magnético. As posições dos picos fornecem a massa dos íons e, as alturas relativas dos picos, o número de íons de cada massa.

A espectrometria de massas já foi usada para determinar a massa dos átomos de todos os elementos. Sabemós agora, por exemplo, que a massa de um átomo de hidrogênio é igual a $1{,}67 \times 10^{-27}$ kg e que a massa de um átomo de carbono é $1{,}99 \times 10^{-26}$ kg. A massa dos átomos mais pesados não ultrapassa cerca de 5×10^{-25} kg. Se soubermos a massa de cada átomo, poderemos determinar o número de átomos de uma amostra do elemento dividindo a massa da amostra pela massa de um átomo.

EXEMPLO B.1 **Amostra de exercício: Cálculo do número de átomos de uma amostra.**

Quantos átomos existem em uma amostra de carbono de massa 10,0 g?

SOLUÇÃO Para calcular o número de átomos de uma amostra, temos de dividir a massa da amostra pela massa de um átomo de carbono, $1{,}99 \times 10^{-26}$ kg:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{\text{massa da amostra}}{\text{massa de um átomo}} = \frac{1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{kg}}{1{,}99 \times 10^{-26}\ \text{kg}} = 5{,}03 \times 10^{23}$$

Observe que tivemos de converter a massa da amostra para a mesma unidade (quilogramas) usada para a massa do átomo. Observe, também, que mesmo uma pequena amostra de uma substância contém um número muito grande de átomos.

TESTE B.1A A massa de um átomo de ferro é $9{,}29 \times 10^{-26}$ kg. Quantos átomos de ferro existem em um magneto de ferro cuja massa é 25,0 g?

[*Resposta*: $2{,}69 \times 10^{23}$]

TESTE B.1B Um garimpeiro que procurava ouro em um riacho coletou 12,3 g de peças finas de ouro conhecidas como "pó de ouro". A massa de um átomo de ouro é $3{,}27 \times 10^{-25}$ kg. Quantos átomos de ouro ele coletou?

Como freqüentemente acontece na ciência, uma técnica nova e mais precisa leva a uma descoberta muito importante. Quando os cientistas usaram os primeiros espectrômetros de massa, de forma muito parecida com a que descrevemos, eles descobriram que a massa de um átomo não é proporcional ao número de prótons: quando o número de prótons aumenta, a massa de um átomo aumenta mais rapidamente. Eles também descobriram – o que causou surpresa – que nem todos os átomos de um elemento têm a mesma massa. Em uma amostra de neônio perfeitamente puro, por exemplo, a maior parte dos átomos tem $3{,}32 \times 10^{-26}$ kg, isto é, cerca de 20 vezes a massa do átomo de hidrogênio. Alguns átomos de neônio, entretanto, são cerca de 22 vezes mais pesados do que o hidrogênio e, outros, cerca de 21 vezes mais pesados do que o hidrogênio (Fig. B.12). Todos os três tipos de átomos têm o mesmo número atômico e são, sem nenhuma dúvida, átomos de neônio.

A observação de que existem diferenças de massa dentre os átomos de um elemento ajudou os cientistas a refinar o modelo nuclear. Eles perceberam que o núcleo atômico deve conter outras partículas subatômicas além dos prótons e propuseram que ele também deve conter partículas eletricamente neutras, chamadas **nêutrons** (representados por n). Como os nêutrons não têm carga, sua presença não afeta a carga do núcleo nem o número de elétrons do átomo. Entretanto, eles aumentam substancialmente a massa do núcleo, e, por isso, um número diferente de nêutrons no núcleo dá origem a átomos de massas diferentes, mesmo que os átomos pertençam ao mesmo elemento. Como podemos ver na Tabela B.1, nêutrons e prótons são partículas muito semelhantes, exceto pela carga. Eles são conhecidos como **núcleons**.

Podemos, agora, resumir o modelo nuclear do átomo:

1 Os átomos são feitos de partículas subatômicas chamadas elétrons, prótons e nêutrons.

2 Os prótons e os nêutrons formam um corpo central, minúsculo e denso, chamado núcleo do átomo.

3 Os elétrons se distribuem no espaço em torno do núcleo.

Sinal do detector

20 21 22

Massa

FIGURA B.12 Espectro de massas do neônio. A localização dos picos dá a massa dos átomos e as intensidades dá o número relativo de átomos com cada massa.

Quase toda a massa de um átomo está localizada no pequeno núcleo, cujo diâmetro é de cerca de apenas uma centena de milésimo do diâmetro do átomo. Na verdade, o núcleo de um átomo

é tão denso que, se uma partícula do tamanho de um grão de areia tivesse a mesma densidade, sua massa seria 50 milhões de toneladas! Densidades dessa ordem de grandeza são encontrada nas estrelas de nêutrons, nas quais os elétrons dos átomos se combinaram com os prótons, anulando suas cargas, o que faz com que essas estrelas só contenham nêutrons, e se pareçam com um enorme gota de matéria nuclear.

Os nêutrons são partículas subatômicas sem carga que têm aproximadamente a mesma massa dos prótons. Eles estão localizados no núcleo dos átomos.

B.4 Isótopos

O número total de prótons e nêutrons de um núcleo é chamado de **número de massa**, A, do átomo. Um núcleo cujo número de massa é A, é cerca de A vezes mais pesado do que um átomo de hidrogênio, cujo núcleo tem um só próton. Por isso, se sabemos que um átomo é um certo número de vezes mais pesado do que um átomo de hidrogênio, podemos deduzir o número de massa do átomo. Por exemplo, como a espectrometria de massa mostra que existem três tipos de átomos de neônio que são 20, 21 e 22 vezes mais pesados do que um átomo de hidrogênio, podemos inferir que os números de massa dos três tipos de átomos de neônio são 20, 21 e 22. Como, para cada um deles, $Z = 10$, esses átomos de neônio devem conter 10, 11 e 12 nêutrons, respectivamente (Fig. B.13).

Um outro nome, mais adequado, para número de massa é *número de núcleons.*

Os átomos que têm o mesmo número atômico (e pertencem ao mesmo elemento) e diferentes números de massa são chamados de **isótopos** do elemento. Todos os isótopos de um elemento têm exatamente o mesmo número atômico; logo, eles têm o mesmo número de prótons e elétrons. Um isótopo é nomeado escrevendo-se seu número de massa após o nome do elemento, como em neônio-20, neônio-21 e neônio-22. Seu símbolo é obtido escrevendo-se o número de massa como um sobrescrito à esquerda do símbolo químico do elemento, como em ^{20}Ne, ^{21}Ne e ^{22}Ne. Ocasionalmente, coloca-se o número atômico do elemento como um subscrito à esquerda, como na Figura B.13.

O nome *isótopo* vem das palavras gregas para "o mesmo lugar".

Como os isótopos de um elemento têm o mesmo número de prótons e o mesmo número de elétrons, eles têm essencialmente as mesmas propriedades físicas e químicas. Entretanto, as diferenças de massa entre os isótopos do hidrogênio são comparáveis à massa atômica, o que leva a diferenças consideráveis em algumas propriedades físicas e pequenas variações de algumas propriedades químicas. O hidrogênio tem três isótopos (Tabela B.2). O mais comum (^{1}H) não tem nêutrons; logo, o núcleo é formado por um próton isolado. Os outros dois isótopos são menos comuns, mas são tão importantes em química e física nuclear que recebem nomes e símbolos especiais. Um dos isótopos (^{2}H) é chamado de *deutério* (D) e, o outro (^{3}H), de *trítio* (T).

TESTE B.2A Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em um (a) átomo de nitrogênio-15; (b) átomo de ferro-56?

[*Resposta*: (a) 7,8,7; (b) 26,30,26]

TESTE B.2B Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em um (a) átomo de oxigênio-16; (b) átomo de urânio-236?

Os isótopos de um elemento têm o mesmo número atômico, mas diferentes números de massa. Seus núcleos têm o mesmo número de prótons, mas número diferente de nêutrons.

10 n 10 p — Neônio-20 ($^{20}_{10}$Ne)
11 n 10 p — Neônio-21 ($^{21}_{10}$Ne)
12 n 10 p — Neônio-22 ($^{22}_{10}$Ne)

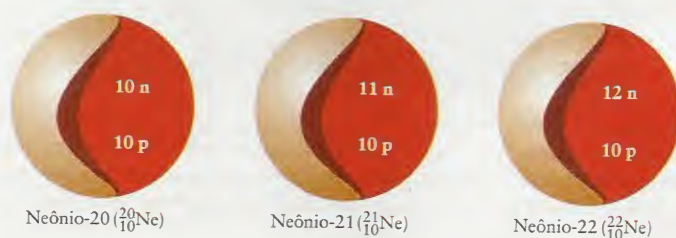



FIGURA B.13 Os núcleos de diferentes isótopos do mesmo elemento têm o mesmo número de prótons, mas número diferente de nêutrons. Estes três diagramas mostram a composição dos núcleos dos três isótopos do neônio. Nesta escala, o átomo deveria ter 1 km de diâmetro. Estes diagramas não têm o objetivo de mostrar como os prótons e os nêutrons estão arranjados dentro do núcleo.

TABELA B.2 Alguns Isótopos de Elementos Comuns

Elemento	Símbolo	Número atômico, Z	Número de massa, A	Abundância (%)
hidrogênio	^{1}H	1	1	99,985
deutério	^{2}H ou D	1	2	0,015
trítio	^{3}H ou T	1	3	—*
carbono-12	^{12}C	6	12	98,90
carbono-13	^{13}C	6	13	1,10
oxigênio-16	^{16}O	8	16	99,76

*Radioativo, vida curta.

B.5 Organização dos Elementos

A história da descoberta das relações periódicas por Dmitri Mendeleev pode ser encontrada no Quadro 1.2.

Em algumas versões da Tabela Periódica, você poderá encontrar uma notação diferente para os grupos, com os gases nobres colocados no Grupo VIII, VIIIA ou VIIIB. Essas alternativas estão na tabela impressa, na contracapa anterior deste livro. Aqui usaremos números arábicos e romanos, como em 18/VIII, para os grupos 13 a 18.

Em algumas versões da Tabela Periódica, os lantanídeos começam no cério (elemento 58) e, os actinídeos, no tório (elemento 90).

Existem mais de cem elementos e, à primeira vista, a idéia de ter de aprender suas propriedades pode parecer impossível. A tarefa se torna mais fácil – e mais interessante – devido a uma das mais importantes descobertas da história da química. Os químicos descobriram que, ao serem listados na ordem crescente do número atômico e arranjados em linhas contendo um certo número deles, os elementos formam famílias cujas propriedades têm tendências regulares. O arranjo dos elementos que mostra as relações entre famílias é chamado de **Tabela Periódica** (ela está impressa na contracapa anterior deste livro e repetida, de forma esquemática, na Fig. B.14).

As colunas verticais da Tabela Periódica são chamadas de **grupos**. Esses grupos identificam as principais famílias dos elementos. As colunas mais altas (Grupos 1,2 e 13/III até 18/VIII) são chamadas de **grupos principais** da Tabela. As linhas horizontais são chamadas de **períodos** e são numeradas de cima para baixo. As quatro regiões retangulares da Tabela são chamadas de **blocos** e, por razões relacionadas com a estrutura atômica (Seção 1.13), são chamados de *s*, *p*, *d* e *f*. Os membros do bloco *d*, com a exceção dos elementos do Grupo 12 (o grupo do zinco) são chamados de **metais de transição**. Como veremos, esses elementos têm caráter de transição

FIGURA B.14 Estrutura da Tabela Periódica, com os nomes de algumas regiões e grupos. Os grupos são as colunas verticais, numeradas de 1 a 18. Os períodos são as linhas horizontais, numeradas de 1 a 7 (O período 1 é a linha superior – hidrogênio e hélio, e não está numerada na figura). Os elementos do grupo principal são os dos Grupos 1, 2 e 13–18, juntamente com o hidrogênio. Algumas versões da tabela usam notações diferentes para os grupos, como nos Grupos III a VIII, mostrados aqui. Nós usaremos ambas as notações para os Grupos 13 a 18.

Media Link **Ferramenta** Tabela Periódica

FIGURA B.15 Os metais alcalinos reagem com a água, produzindo o gás hidrogênio e calor. O potássio reage vigorosamente, produzindo tanto calor que o hidrogênio produzido incendeia-se.

Lab Video Figura B.15 Reação entre o sódio e a água

Media Link

entre os metais do bloco *s*, que reagem vigorosamente, e os metais menos reativos do lado esquerdo do bloco *p*. Os membros do bloco *f*, que aparecem na parte inferior da tabela principal (para economizar espaço), são os **metais de transição internos**. A linha superior desse bloco, começando pelo lantânio (elemento 57), do Período 6, inclui os **lantanóides** (conhecidos tradicionalmente como "lantanídeos"), e a linha inferior, começando pelo actínio (elemento 89), do Período 7, são os **actinóides** (mais comumente, "actinídeos").

Alguns elementos do grupo principal têm nomes especiais. Os elementos do Grupo 1 são chamados de **metais alcalinos**. São todos metais macios e brilhantes que fundem-se em temperaturas baixas. Todos produzem hidrogênio em contato com a água (Fig. B.15) – o lítio moderadamente, mas crescendo em violência à medida que descemos no grupo. Os elementos cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e bário (Ba), do Grupo 2, são chamados de **metais alcalino terrosos**, mas o nome é freqüentemente estendido aos demais membros do grupo. Os metais do Grupo 2 têm muitas propriedades em comum com os metais do Grupo 1, mas suas reações são menos vigorosas.

No lado extremo direito da Tabela, no Grupo 18/VIII, estão os elementos conhecidos como **gases nobres**. Eles são chamados assim porque se combinam com muito poucos elementos – eles são quimicamente neutros. De fato, até os anos 60, eles eram conhecidos como "gases inertes"; porque se pensava que eles não se combinavam com elemento algum. Os elementos do Grupo 18/VIII são gases incolores e inodoros. Os vizinhos dos gases nobres são os **halogênios** do Grupo 17/VII. Muitas propriedades dos halogênios mostram variações regulares, do flúor (F) ao cloro (Cl), ao bromo (Br) e ao iodo (I). O flúor, por exemplo, tem cor amarelo-pálida e é um gás quase incolor; o cloro é um gás amarelo-esverdeado; o bromo, um líquido marrom-avermelhado; e, o iodo, um sólido roxo-escuro (Fig. B.16).

No topo da Tabela Periódica, sozinho, está o hidrogênio. Algumas Tabelas colocam o hidrogênio no Grupo 1; outras, no Grupo 17/VII e, outros, ainda, em ambos os grupos. Nós vamos tratá-lo como um elemento muito especial e não o colocaremos em nenhum grupo.

Os elementos são classificados como metais, não-metais e metalóides:

Um **metal** conduz eletricidade, tem brilho, é maleável e dúctil.

Um **não-metal** não conduz eletricidade e não é maleável nem dúctil.

Um **metalóide** tem a aparência e algumas propriedades de um metal, mas comporta-se quimicamente como um não-metal. Uma substância maleável (da palavra latina para "martelo") pode ser martelada até transformar-se em folhas finas (Fig. B.17). Uma substância dúctil (da palavra latina para "alongamento") pode ser alongada em fios. O cobre, por exemplo, é um metal. Ele conduz eletricidade, tem brilho quando polido e é maleável. É tão dúctil que é facilmente transformado em fios. O enxofre, por outro lado, é um não-metal. Esse sólido quebradiço amarelo não conduz eletricidade e não pode ser transformado em folhas finas por pressão, nem em fios. As distinções entre metais e metalóides e entre metalóides e não-metais não são muito precisas (e nem sempre são feitas), mas os sete elementos mostrados na Figura B.18, na diagonal entre os metais, à esquerda, e os não-metais, à direita, são freqüentemente considerados metalóides.

FIGURA B.16 Os halogênios são elementos coloridos. Da esquerda para a direita: o cloro é um gás amarelo esverdeado; o bromo é um líquido marrom avermelhado (seu vapor preenche o frasco); e o iodo é um sólido roxo-escuro (observe os pequenos cristais).

A Tabela Periódica é um sumário muito útil das propriedades dos elementos. Mesmo se nunca tivéssemos ouvido falar do ósmio (Os), poderíamos olhar a Tabela Periódica e ver que ele é um metal, porque fica à esquerda dos metalóides (todos os elementos do bloco *d* são metais). Semelhantemente, mesmo se os químicos não tivessem investigado as reações do radônio (Rn) – que é um gás radioativo perigoso – poderíamos antecipar que ele se parece com os demais gases nobres, particularmente com o seu vizinho imediato do Grupo 18/VIII, o xenônio (Xe), e forma muito poucos compostos. À medida que você trabalhar com este texto e encontrar um novo elemento, é uma boa idéia ir buscá-lo na Tabela Periódica, identificar seus vizinhos e tentar predizer suas propriedades.

A Tabela Periódica é um arranjo dos elementos que reflete suas relações de família. Os membros do mesmo grupo tipicamente mostram a mesma tendência nas propriedades.

FIGURA B.17 Todos os metais podem ser deformados por marteladas. O ouro chega a formar uma folha tão fina que a luz pode atravessá-la. Aqui é possível ver a luz de uma chama através da folha de ouro.

FIGURA B.18 Localização dos sete elementos comumente chamados de metalóides: esses elementos têm características de metais e não-metais. Outros elementos, notadamente o berílio e o bismuto, são algumas vezes incluídos nessa classificação. O boro (B), embora não tenha a aparência de um metal, é incluído porque se parece quimicamente com o silício (Si).

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Descrever a estrutura do átomo nuclear.
- ❑ 2 Encontrar o número de átomos em uma dada massa de um elemento (Exemplo B.1).
- ❑ 3 Encontrar o número de nêutrons, prótons e elétrons de um isótopo (Teste B.2).
- ❑ 4 Descrever a organização da Tabela Periódica e as características dos elementos em diferentes regiões da Tabela.

EXERCÍCIOS

B.1 A massa de um átomo de berílio é $1,50 \times 10^{-26}$ kg. Quantos átomos de berílio existem em 0,210 g de um filme de berílio usado como janela de tubos de raios X?

B.2 (a) Que parte da hipótese atômica de Dalton foi refutada pelos experimentos? (b) Resuma a evidência que refuta essa hipótese.

B.3 Na época que J. J. Thomson conduziu seu experimento com os raios catódicos, a natureza do elétron era duvidosa. Alguns o consideravam uma forma de radiação; outros acreditavam que era uma partícula. Algumas das observações feitas sobre os raios catódicos foram usadas como suporte para uma ou outra visão. Mostre como cada uma das seguintes propriedades dos raios catódicos suporta o modelo de radiação ou o modelo de partícula do elétron. (a) Eles passam através de folhas metálicas. (b) Viajam a velocidades mais baixas do que a da luz. (c) Se um objeto for colocado em seu caminho, eles provocam uma sombra. (d) Seu caminho é defletido quando passam através de placas eletricamente carregadas.

B.4 J. J. Thomson referia-se originalmente aos raios produzidos em seu aparelho (Figura B.5) como "raios canais". O raio canal é defletido na região entre os polos de um ímã e atinge a tela de fósforo. A razão q/m (em que q é a carga e m é a massa) das partículas que formam os raios canais é $2,410 \times 10^{7}$ $C \cdot kg^{-1}$. O catodo e o anodo do aparelho são feitos de lítio e o tubo contém hélio. Use as informações dadas na contracapa para identificar as partículas (e sua carga) que formam os raios canais. Explique seu raciocínio.

B.5 Millikan mediu a carga do elétron em *unidades eletrostáticas*, ues. Os dados que ele coletou incluem a seguinte série de cargas encontradas nas gotas de óleo: $9,60 \times 10^{-10}$ ues, $1,92 \times 10^{-9}$ ues, $2,40 \times 10^{-9}$ ues, $2,88 \times 10^{-9}$ ues e $4,80 \times 10^{-9}$ ues. (a) Encontre, a partir dessa série, a carga mais provável do elétron em unidades eletrostáticas. (b) Preveja o número de elétrons de uma gota de óleo com carga $6,72 \times 10^{-9}$ ues.

B.6 Dê o número de prótons, nêutrons e elétrons de um átomo de (a) deutério, ^{2}H; (b) ^{127}I; (c) nitrogênio-15; (d) ^{209}Bi.

B.7 Dê o número de prótons, nêutrons e elétrons de um átomo de (a) boro-11; (b) ^{10}B; (c) fósforo-31; (d) ^{238}U.

B.8 Identifique o isótopo que tem átomos com (a) 104 nêutrons, 71 prótons e 71 elétrons; (b) 68 nêutrons, 50 prótons e 50 elétrons; (c) 3 nêutrons, 3 prótons e 3 elétrons.

B.9 Identifique o isótopo que tem átomos com (a) 117 nêutrons, 77 prótons e 77 elétrons; (b) 12 nêutrons, 10 prótons e 10 elétrons; (c) 28 nêutrons, 23 prótons e 23 elétrons.

B.10 (a) Que características têm em comum os átomos de carbono-12, carbono-13 e carbono-14? (b) Em que eles são diferentes? (Pense nos números e tipos de partículas subatômicas).

B.11 (a) Que características têm em comum os átomos de argônio-40, potássio-40 e cálcio-40? (b) Em que eles são diferentes? (Pense nos números e tipos de partículas subatômicas).

B.12 (a) Que características têm em comum os átomos de manganês-55, ferro-56 e níquel-58? (b) Em que eles são diferentes? (Pense nos números de cada tipo de partícula subatômica).

B.13 Sabe-se que a molécula de bromo, Br_2, contém dois átomos de bromo. O espectro de massas dos íons moleculares formados mostra três picos de Br_2^{+}, com números de massa 158, 160 e 162. Use essa informação para determinar que isótopos do bromo ocorrem na natureza.

B.14 (a) Determine o número total de prótons, nêutrons e elétrons de uma molécula de amônia, NH_3. (b) Qual é a massa total dos prótons, nêutrons e elétrons de uma molécula de amônia? (calcule três massas.)

B.15 Determine a fração da massa total de um átomo de ^{56}Fe que é devida aos (a) nêutrons; (b) prótons; (c) elétrons. (d) Qual é a massa de prótons de um automóvel de 1,000 t? Imagine que a massa total do veículo é devida ao ^{56}Fe.

B.16 Nomeie os elementos (a) Si; (b) Sr; (c) Sn; (d) Sb. Verifique seus números de grupo na Tabela Periódica. Identifique cada um como metal, não-metal ou metalóide.

B.17 Nomeie os elementos (a) Rb (b) Ra; (c) Ru; (d) Rn. Verifique seus números de grupo na Tabela Periódica. Identifique cada um como metal, não-metal ou metalóide.

B.18 Escreva o símbolo de (a) prata; (b) germânio; (c) criptônio. Classifique cada um deles como metal, não-metal ou metalóide.

B.19 Escreva o símbolo do (a) ósmio; (b) astatínio; (c) astatínio. Classifique cada um deles como metal, não-metal ou metalóide.

B.20 Liste os nomes, os símbolos e os números atômicos dos metais alcalinos. Caracterize suas reações com a água e descreva a tendência de seus pontos de fusão.

B.21 Liste os nomes, os símbolos e os números atômicos dos halogênios. Identifique o estado físico normal de cada um.

B.22 Descreva três propriedades físicas típicas dos (a) metais; (b) não-metais.

B.23 Identifique os blocos aos quais pertencem os seguintes elementos: (a) zircônio; (b) Sr; (c) Kr; (d) ouro; (e) chumbo; (f) Fe.

C COMPOSTOS

O número de elementos que constituem nosso mundo é pequeno, mas eles se combinam para produzir a matéria em uma inimaginável e ilimitada variedade de formas. Basta olhar para a vegetação, a carne, as paisagens, os tecidos, os materiais de construção e outras coisas à nossa volta para apreciar a maravilhosa variedade do mundo material. Uma parte da química é a **análise**: a identificação dos elementos que se combinaram para formar uma substância. Outro aspecto da química é a **síntese**: o processo de combinar elementos para produzir compostos ou de conversão de um composto em outro. Se os elementos são o alfabeto da química, então os compostos são suas peças de teatro, poemas e novelas.

C.1 O Que São Compostos?

Um **composto** é uma substância eletricamente neutra formada por dois ou mais elementos diferentes cujos átomos estão em uma proporção definida. Um **composto binário** é formado por dois elementos. A água, por exemplo, é um composto binário de hidrogênio e oxigênio, com dois átomos de hidrogênio para cada átomo de oxigênio. Qualquer que seja a fonte de água, sua composição é a mesma. Sem dúvida, uma substância com uma razão atômica diferente não seria água! O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por exemplo, tem um átomo de hidrogênio para cada átomo de oxigênio. Os químicos deram um grande passo adiante quando observaram, pela primeira vez, a invariância da composição, porque sugeria uma ordem fundamental na natureza. Eles resumiram a observação como a **lei da composição constante**. Essa lei foi historicamente importante porque sugeria aos químicos que os compostos eram feitos de combinações específicas de átomos.

FIGURA C.1 O enxofre elementar queima com uma chama azul e produz o gás denso de dióxido de enxofre, um composto de enxofre e oxigênio.

Os compostos podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. Os **compostos orgânicos** contêm o elemento carbono e, usualmente, também o hidrogênio. Eles incluem combustíveis, como o metano ou o propano, açúcares, como glicose e sacarose, e a maior parte dos medicamentos. Milhões de outras substâncias são compostos orgânicos e milhares de novas substâncias são sintetizadas, identificadas e relatadas a cada ano. Esses compostos são chamados de orgânicos porque acreditava-se, incorretamente, que só poderiam ser sintetizadas pelos organismos vivos. Os **compostos inorgânicos** são todos os outros compostos. Eles incluem água, sulfato de cálcio, amônia, sílica, ácido clorídrico e muitos outros. Além disso, compostos muito simples de carbono, particularmente o dióxido de carbono e os carbonatos, que incluem o giz (carbonato de cálcio), são tratados como compostos inorgânicos.

Em um composto, os elementos não estão apenas misturados. Seus átomos estão unidos, ou *ligados*, uns aos outros de maneira específica. O resultado é uma substância com propriedades físicas e químicas diferentes das dos elementos que a formam. Por exemplo, quando o enxofre se queima no ar, ele se combina com o oxigênio para formar o dióxido de enxofre. O enxofre, um sólido amarelo, e o oxigênio, um gás inodoro, produzem um gás incolor, irritante e venenoso (Fig. C.1).

As ligações são discutidas mais detalhadamente nos Capítulos 2 e 3.

Os químicos determinaram que os átomos podem ligar-se para formar moléculas ou podem participar de compostos como íons:

Uma **molécula** é um grupo discreto de átomos ligados em um arranjo específico.

Um **íon** é um átomo ou um grupo de átomos com carga positiva ou negativa.

O nome *íon* vem da palavra grega para "ir", porque as partículas carregadas vão ao encontro de um eletrodo carregado ou fogem dele.

Os prefixos *cat–* e *an–* vêm das palavras gregas "para baixo" e "para cima". Os íons com cargas opostas viajam em sentidos opostos quando colocados em um campo elétrico.

Um íon com carga positiva é chamado de **cátion** e um íon com carga negativa é chamado de **ânion**. Assim, um átomo de sódio com carga positiva é um cátion, representado como Na^+. Um átomo de cloro com carga negativa é um ânion, representado como Cl^-. Um exemplo de cátion

"poliatômico" (muitos átomos) é o íon amônio, NH_4^+, e um exemplo de ânion poliatômico é o íon carbonato, CO_3^{2-}. Observe que este último tem duas cargas negativas. Um **composto molecular** é formado por moléculas, e um **composto iônico** é formado por íons. Em geral, compostos binários formados por dois não-metais são moleculares e os formados por um metal e um não-metal são iônicos. A água (H_2O) é um exemplo de composto molecular binário e o cloreto de sódio (NaCl) é um exemplo de composto iônico binário. Como veremos, esses dois tipos de compostos têm propriedades características e o conhecimento do tipo de composto que estamos estudando pode dar informações importantes sobre suas propriedades.

Os compostos são combinações de elementos nos quais os átomos de elementos diferentes estão em uma razão constante e característica. Um composto é classificado como molecular se ele é feito de moléculas, e como iônico se é feito de íons.

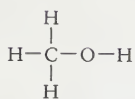
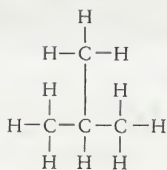
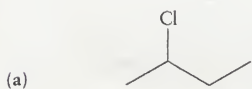
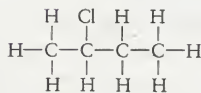
C.2 Moléculas e Compostos Moleculares

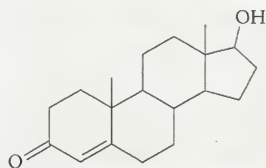
A **fórmula química** de um composto representa sua composição em termos de símbolos químicos. Os subscritos mostram o número de átomos de cada elemento presente na menor unidade representativa do composto. Para compostos moleculares, é comum dar a **fórmula molecular**, uma fórmula química que mostra quantos átomos de cada tipo de elemento estão presentes em uma única molécula do composto. Assim, a fórmula molecular da água é H_2O, isto é, cada molécula contém um átomo O e dois átomos H. A fórmula molecular da estrona, um hormônio sexual feminino, é $C_{18}H_{22}O_2$, mostrando que uma molécula de estrona contém 18 átomos C, 22 átomos H e 2 átomos O. A molécula de um hormônio sexual masculino, a testosterona, apresenta pouca diferença. Sua fórmula molecular é $C_{19}H_{28}O_2$.

Alguns elementos também existem na forma molecular. Exceto os gases nobres, todos os elementos que são gases em temperatura normal são encontrados como **moléculas diatômicas**, moléculas que só têm dois átomos. As moléculas do gás hidrogênio, por exemplo, contêm dois átomos de hidrogênio e são representadas por H_2. A forma mais comum de oxigênio contém moléculas diatômicas e é conhecida formalmente como dioxigênio, O_2. O enxofre sólido existe como moléculas S_8 e o fósforo como moléculas P_4. Todos os halogênios existem como moléculas diatômicas, F_2, Cl_2, Br_2 e I_2.

A **fórmula estrutural** indica como os átomos estão ligados. Por exemplo, a fórmula molecular do metanol é CH_4O e sua fórmula estrutural é mostrada em (**1**): cada linha representa uma ligação química (a ligação entre dois átomos) e, cada símbolo, um átomo. As fórmulas estruturais são muito claras, mas são incômodas. Por isso, os químicos as condensam e escrevem, por exemplo, CH_3CH_2OH para representar o etanol. Esta fórmula estrutural "condensada" indica os grupamentos de átomos e resume a fórmula estrutural completa. Na maior parte dos casos, os símbolos e subscritos representam átomos ligados ao elemento precedente na fórmula. Um grupo de átomos unidos a um átomo na molécula é colocado entre parênteses. Por exemplo, o metil-propano (**2**) tem um grupo *metila* ($-CH_3$) unido ao átomo de carbono central de uma cadeia de três carbonos e sua fórmula estrutural condensada é escrita $CH_3CH(CH_3)CH_3$ ou $HC(CH_3)_3$.

A riqueza da química orgânica vem, em parte, do fato de que, embora quase sempre o carbono forme quatro ligações, ele pode formar cadeias e anéis muito variados. Outra fonte de sua riqueza é que os átomos de carbono podem ligar-se uns aos outros por vários tipos de ligações químicas. Veremos no Capítulo 2 que os átomos podem juntar-se através de ligações simples, indicadas por uma linha simples (C—C), ligações duplas, representadas por uma linha dupla (C=C), e ligações triplas, representadas por uma linha tripla (C≡C). Um átomo de carbono pode formar quatro ligações simples, duas ligações duplas ou qualquer combinação que resulte em quatro ligações, como uma ligação simples e uma tripla.

Os químicos orgânicos encontraram um modo de representar estruturas moleculares muito complexas de maneira muito simples, sem mostrar os átomos de C e H explicitamente. Uma **estrutura de linhas** representa uma cadeia de átomos de carbono por uma linha em ziguezague, na qual cada linha curta indica uma ligação e, o fim de cada linha, um átomo de carbono. Os átomos diferentes de C e H são explicitados. As ligações duplas são representadas por uma linha dupla e, uma ligação tripla, por uma linha tripla. Como o átomo de carbono forma sempre quatro ligações nos compostos orgânicos, não há necessidade de mostrar explicitamente as ligações C—H. Basta completar mentalmente a fórmula com o número correto de átomos de hidrogênio: compare a estrutura linear do 2-cloro-butano, $CH_3CHClCH_2CH_3$ (**3a**) com a fórmula estrutural (**3b**). As estruturas de linhas são particularmente úteis no caso de moléculas complexas, como a testosterona (**4**). Elas serão usadas

1 Metanol, CH_3OH

2 Metilpropano, $CH_3CH(CH_3)CH_3$

(a)

(b)

3 2-Cloro-butano, $CH_3CHClCH_2CH_3$

4 Testosterona, $C_{19}H_{28}O_2$

ocasionalmente nos primeiros capítulos deste livro e serão explicadas mais detalhadamente no Capítulo 18. Por enquanto, basta que você saiba que uma estrutura linear é uma forma de apresentar a "conectividade" de uma molécula, um retrato dos átomos que se ligam e como eles o fazem.

O próximo aspecto importante de um composto molecular é sua forma. A representação pictográfica das moléculas que mostra mais precisamente suas formas é feita por gráficos de computadores das estruturas calculadas. Um exemplo é o **modelo de bolas** de uma molécula de etanol (5), mostrado em (6). Os átomos são representados por esferas coloridas (observe que não são as cores reais dos átomos!) que se ajustam umas às outras. Outra representação da mesma molécula, chamada de **modelo de bolas e palitos**, é mostrada em (7). Cada bola representa a localização de um átomo e os palitos representam as ligações. Embora esse tipo de modelo não represente a forma molecular tão bem como o modelo de bolas, é mais fácil de desenhar e interpretar.

Existem vários outros tipos de imagens que os químicos usam para representar a estrutura molecular. Uma **estrutura de varetas** é muito semelhante à de bolas e palitos, sem as bolas. Os átomos diferentes são representados por cores diferentes nas extremidades das varetas que os ligam (8). As estruturas de linhas (lembre-se de 4) são úteis porque mostram a estrutura de moléculas complexas. Mais sofisticada do que qualquer uma dessas representações são as imagens que mostram a distribuição dos elétrons na molécula. A nuvem em (9), por exemplo, mostra como os elétrons se distribuem na molécula de etanol: é um exemplo de uma **superfície de isodensidade** e dá uma idéia muito real da forma de uma molécula (no entanto, é difícil interpretá-la em termos da localização dos átomos). A estrutura (10) mostra o mesmo diagrama, porém a superfície de isodensidade tornou-se transparente e uma estrutura em varetas foi colocada em seu interior, de modo a facilitar a interpretação da estrutura. Por fim, os químicos precisam conhecer a distribuição das cargas elétricas de uma molécula porque ela afeta as propriedades físicas e químicas. Para isso, eles usam, às vezes, uma **superfície de potencial eletrostático** (uma superfície "elpot") na qual a carga é calculada em cada ponto da superfície de isopotencial e mostrada em cores diferentes (11). A tonalidade azul indica que a carga positiva dos núcleos supera a carga negativa dos elétrons naquele ponto. A tonalidade vermelha indica o oposto.

Uma fórmula molecular mostra a composição de uma molécula em termos dos átomos de cada elemento presente.

```
   H  H
   |  |
H—C—C—O—H
   |  |
   H  H
```

5 Etanol, CH_3CH_2OH

6 Etanol, CH_3CH_2OH

O
H
C

7 Etanol, CH_3CH_2OH

8 Etanol, CH_3CH_2OH

9 Superfície de isodensidade do C_2H_5OH

10 Superfície de isodensidade do C_2H_5OH

11 Superfície elpot do C_2H_5OH

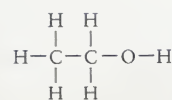
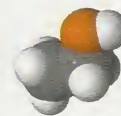
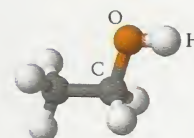
C.3 Íons e Compostos Iônicos

Se quisermos visualizar os compostos iônicos, imaginemos um grande número de cátions e ânions, juntos, em um arranjo regular tridimensional. Os íons se mantêm no arranjo pela atração entre as cargas opostas. Um cristal de cloreto de sódio, por exemplo, é um conjunto ordenado com um número muito grande de íons Na^+ e Cl^- que se alternam (Fig. C.2). Cada cristal de uma pequena porção do sal tem mais íons do que as estrelas do universo visível.

O modelo nuclear do átomo explica facilmente a existência de **íons monoatômicos** (íons de um átomo). Quando um elétron é removido de um átomo neutro, a carga dos elétrons remanescentes não mais cancela a carga positiva do núcleo (Fig. C.3). Como um elétron tem uma unidade de carga negativa, cada elétron removido de um átomo neutro deixa um cátion com uma unidade de carga positiva. Assim, um cátion sódio, Na^+, é um átomo de sódio que perdeu um elétron. Quando um átomo de cálcio perde dois elétrons, torna-se o íon cálcio, com duas cargas positivas, Ca^{2+}.

Cada elétron ganho por um átomo aumenta a carga negativa em uma unidade (Fig. C.4). Por isso, quando um átomo de flúor ganha um elétron, torna-se o íon fluoreto, com uma carga negativa, F^-. Quando um átomo de oxigênio ganha dois elétrons, torna-se o íon óxido, com duas cargas, O^{2-}. Quando um átomo de nitrogênio ganha três elétrons, torna-se o íon nitreto, com três cargas, N^{3-}.

A Tabela Periódica ajuda a determinar que tipo de íons um elemento pode formar e que cargas ele pode assumir. Mais detalhes são fornecidos nos Capítulos 1 e 2, mas podemos adiantar os padrões. Uma tendência importante é que os elementos metálicos – os que estão à esquerda da tabela periódica – formam, tipicamente, cátions pela perda de elétrons. Os elementos não-metálicos – os que estão à direita da Tabela – formam, tipicamente, ânions pelo ganho de elétrons. Por isso, os metais alcalinos formam cátions e os halogênios formam ânions.

A Figura C.5 mostra outro padrão observado nas cargas dos íons. No caso dos elementos dos Grupos 1 e 2, por exemplo, a carga dos íons é igual ao número do grupo. Assim, o césio,

Cl^-
Na^+

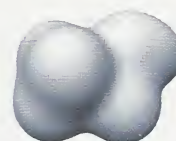
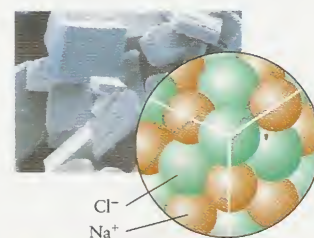



FIGURA C.2 Um sólido iônico é um arranjo de cátions e ânions dispostos em uma certa ordem. Esta ilustração mostra o arranjo dos cátions sódio (Na^+) e ânions cloreto (Cl^-) em um cristal de cloreto de sódio (o sal de cozinha comum). As faces do cristal estão onde as camadas de íons se interrompem.

FIGURA C.3 Um átomo de sódio neutro (à esquerda) é formado por um núcleo com 11 prótons circundado por 11 elétrons. Quando um dos elétrons é perdido, os 10 elétrons restantes só cancelam a carga de 10 prótons. O íon resultante (à direita) tem uma carga total positiva.

FIGURA C.4 Um átomo de flúor neutro (à esquerda) é formado por um núcleo com 9 prótons e circundado por 9 elétrons. Quando o átomo ganha um elétron, as 9 cargas positivas dos prótons só cancelam 9 das cargas dos 10 elétrons. O íon resultante (à direita) tem uma carga total negativa.

do Grupo 1, forma íons Cs^+; o bário, do Grupo 2, forma íons Ba^{2+}. O motivo disso ficará claro no Capítulo 2. A Figura C.5 mostra, também, que os elementos do bloco *d* e alguns dos metais mais pesados dos Grupos 13/III e 14/IV podem formar cátions com cargas diferentes. Um átomo de ferro, por exemplo, pode perder dois elétrons para formar Fe^{2+} ou três elétrons para formar Fe^{3+}. O cobre pode perder um elétron para formar Cu^+ ou dois elétrons para formar Cu^{2+}. Veremos, adiante, por que alguns elementos podem formar cátions com várias cargas.

A Figura C.6 lista alguns dos ânions comuns em compostos. Vemos outro padrão que surge: um elemento no lado direito da Tabela forma um ânion com uma carga negativa igual à distância entre o grupo do elemento e dos gases nobres. O oxigênio está dois grupos afastado dos gases nobres e forma o íon oxido, O^{2-}. O fósforo, que está três grupos afastado, forma o íon fosfeto, P^{3-}. Mais especificamente, se o número do Grupo é *N* (no sistema 1–18), a carga dos ânions que se formam é $N - 18$.

O padrão de formação de íons pelos elementos do grupo principal pode ser resumido em uma regra simples: para os átomos mais à esquerda ou mais à direita da Tabela Periódica, *os átomos perdem ou ganham elétrons até atingir o número de elétrons do átomo do gás nobre mais próximo*. Por isso, o magnésio perde dois elétrons e torna-se Mg^{2+}, que tem o número de elétrons do átomo de neônio. O selênio ganha dois elétrons e torna-se Se^{2-}, que tem o número de elétrons do criptônio. Veremos a origem dessa regra na Seção 2.3.

Os elementos metálicos formam tipicamente cátions, os elementos não-metálicos formam tipicamente ânions. As cargas dos íons monoatômicos estão relacionadas ao grupo a que pertencem na Tabela Periódica.

EXEMPLO C.1 Amostra de exercício: Identificação da carga provável de um íon monoatômico

Que íons formam, provavelmente, (a) o nitrogênio e (b) o cálcio?

SOLUÇÃO (a) O nitrogênio (N) é um não-metal; logo, espera-se que ele forme um ânion. Ele pertence ao Grupo 15/V. Como $15 - 18 = -3$, espera-se que ele forme o íon N^{3-}. O cálcio (Ca) é um metal logo tende a formar cátions. Ele pertence ao Grupo 2 e forma o cátion Ca^{2+}, o íon cálcio.

TESTE C.1A Que íons (a) o iodo e (b) o alumínio devem formar?

[*Resposta*: (a) Íon iodeto, I^-; (b) íon alumínio, Al^{3+}]

TESTE C.1B Que íons o enxofre e o potássio devem formar?

Muitos íons são **diatômicos**, isto é, são formados por dois átomos ligados; ou são **poliatômicos**, isto é, são formados por três ou mais átomos ligados. Em ambos os casos, eles podem ter carga total positiva ou negativa. Assim, o íon cianeto, CN^-, é diatômico e, o íon amônio, NH_4^+, é poliatômico. Os ânions poliatômicos mais comuns são os oxoânions, ânions poliatômicos que contêm oxigênio. Eles incluem os ânions carbonato, CO_3^{2-}; nitrato, NO_3^-; fosfato, PO_4^{3-} e sulfato, SO_4^{2-}. O íon carbonato (**12**), por exemplo, tem três átomos de oxigênio (O)

12 Íon carbonato, CO_3^{2-}

13 Íon fosfato, PO_4^{3-}

FIGURA C.5 Cátions típicos formados por alguns elementos selecionados da Tabela Periódica. Os metais de transição (Grupos 3–11) formam um grande número de cátions variados. Mostramos aqui apenas alguns deles.

ligados a um átomo de carbono (C), além de dois elétrons adicionais. O íon fosfato (**13**) tem quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo de fósforo (P), com três elétrons adicionais. Veremos, no Capítulo 2, por que desenhamos algumas dessas estruturas com ligações duplas. Por enquanto, basta saber que isso é necessário para garantir que cada átomo esteja formando o número correto de ligações.

As fórmulas dos compostos iônicos e dos compostos moleculares significam coisas diferentes. Cada cristal de cloreto de sódio tem um número total diferente de cátions e ânions. É impossível especificar o número de íons presentes como sendo a fórmula desse composto iônico, porque para cada cristal teríamos uma fórmula diferente e os subscritos ficariam enormes. Entretanto, a *razão* entre o número de cátions e o número de ânions é a mesma em todos os cristais, e a fórmula química mostra essa razão. No cloreto de sódio, existe um íon Na^+ para cada íon Cl^-; logo, sua fórmula é NaCl. O cloreto de sódio é um exemplo de **composto iônico binário**, um composto formado por íons de dois elementos. Outro composto binário, $CaCl_2$, é formado por íons Ca^{2+} e Cl^- na razão 1:2, necessária para a neutralidade eletrônica.

As fórmulas dos compostos que contêm íons poliatômicos seguem regras semelhantes. No carbonato de sódio, existem dois íons Na^+ por íon carbonato; logo, sua fórmula é Na_2CO_3. Quando um subscrito tem de ser adicionado a um íon poliatômico, o íon é escrito entre parênteses, como em $(NH_4)_2SO_4$, em que $(NH_4)_2$ significa que no sulfato de amônio existem dois íons NH_4^+ (amônio) para cada íon SO_4^{2-} (sulfato). Os íons se sempre combinam de tal forma que as cargas positivas e negativas se cancelam: *todos os compostos são eletricamente neutros*.

Normalmente nós não falamos em "molécula" de um composto iônico. Entretanto, é útil poder reconhecer um grupo representativo de íons que tem o número de átomos dados pela fórmula. Esse grupo de íons é chamado de **fórmula unitária**. A fórmula unitária do cloreto de sódio, NaCl, por exemplo, é formada por um íon Na^+ e um íon Cl^-; e a fórmula unitária do sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, por dois íons NH_4^+ e um íon SO_4^{2-}.

Podemos verificar, com freqüência, se uma substância é um composto iônico ou molecular analisando sua fórmula. Os compostos binários moleculares são formados, tipicamente, por dois não-metais (como o hidrogênio e oxigênio, os elementos da água). Os compostos iônicos são, normalmente, formados por uma combinação de um metal e um ou mais não-metais (como potássio, enxofre e oxigênio, os elementos do sulfato de potássio, K_2SO_4). Os compostos iônicos contêm, tipicamente, um metal. As principais exceções são os compostos do íon amônio, como o nitrato de amônio, que são iônicos embora todos os elementos presentes sejam não-metais.

18/VIII

H⁻		14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
			N^{3-}	O^{2-}	F^-	
			P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	
				Se^{2-}	Br^-	
					I^-	

FIGURA C.6 Ânions monoatômicos típicos formados por alguns elementos selecionados da Tabela Periódica. Observe que a carga de cada íon depende do número de seu grupo. Mostramos apenas os não-metais porque somente eles formam ânions monoatômicos nas condições usuais.

Aglomerados de íons,como Na^+Cl^-, existem na fase gás. Neste caso, são chamados de *pares de íons* e não de moléculas.

Ocasionalmente, você encontrará fórmulas unitárias incluídas como "moléculas". Peça ajuda ao seu professor sobre esse aspecto.

EXEMPLO C.2 Amostra de exercício: Previsão da fórmula unitária de um composto iônico binário

Escreva a fórmula do composto iônico binário que se forma entre o magnésio e o fósforo.

SOLUÇÃO: Para prever a fórmula de um composto iônico binário (um composto formado por dois elementos como o magnésio e o fósforo) é preciso conhecer as cargas dos íons, que podem ser obtidas pela localização dos elementos na Tabela Periódica. O magnésio, por exemplo, está no Grupo 2 e forma íons com carga +2. O fósforo está no Grupo 15/V e forma ânions com carga de $15 - 18 = -3$. Como os compostos são eletricamente neutros, os íons devem se combinar de modo a que as cargas se cancelem. Por isso, são necessários três íons Mg^{2+} para produzir a carga +6 e dois íons P^{3-} para produzir a carga −6. A fórmula do fosfeto de magnésio é, portanto, Mg_3P_2.

TESTE C.2A Escreva a fórmula do composto iônico binário formado por (a) cálcio e cloro; (b) alumínio e oxigênio.

[*Resposta*: (a) $CaCl_2$; (b) Al_2O_3]

TESTE C.2B Escreva a fórmula do composto iônico binário formado por (a) lítio e nitrogênio; (b) estrôncio e bromo.

A fórmula química de um composto iônico mostra a razão entre o número de átomos de cada elemento da fórmula unitária. A fórmula unitária de um composto iônico é um grupo de íons com o mesmo número de átomos de cada elemento, como aparece em sua fórmula.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Distinguir entre moléculas, íons e átomos.
- ❑ 2 Identificar compostos como orgânicos ou inorgânicos e como moleculares ou iônicos.
- ❑ 3 Usar vários meios de representar moléculas e escrever fórmulas.
- ❑ 4 Prever o cátion ou ânion que um elemento do grupo principal da Tabela Periódica pode formar (Exemplo C.1).
- ❑ 5 Interpretar fórmulas químicas em termos do número de átomos presentes de cada tipo.
- ❑ 6 Prever as fórmulas de compostos iônicos binários (Exemplo C.2).

EXERCÍCIOS

C.1 O que se entende por (a) um composto iônico e (b) um composto molecular? Quais são as propriedades típicas das duas classes de compostos?

C.2 Pode um elemento ser uma substância molecular? Explique sua resposta.

C.3 O bergamol (também conhecido como acetato de linalila) é um composto aromático encontrado nos óleos de tangerina e lavanda. O bergamol contém átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio na razão 6:10:1. As moléculas têm dois átomos de oxigênio. Escreva a fórmula química do bergamol.

C.4 O composto melamina é usado na fabricação de certos plásticos e resinas. A melamina contém átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio na razão 1:2:2. Cada molécula tem três átomos de carbono. Escreva a fórmula química da melanina.

C.5 Decida se os seguintes elementos são propensos a formar um cátion ou um ânion e escreva a fórmula do íon mais provável: (a) césio; (b) iodo; (c) selênio; (d) cálcio.

C.6 Decida se os seguintes elementos são propensos a formar um cátion ou um ânion e escreva a fórmula do íon mais provável: (a) enxofre; (b) lítio; (c) fósforo; (d) oxigênio.

C.7 Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em (a) $^{4}He^{2+}$; (b) $^{15}N^{3-}$; (c) $^{127}I^{-}$; (d) $^{80}Se^{2-}$?

C.8 Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em (a) $^{107}Ag^{+}$; (b) $^{140}Ce^{4+}$; (c) $^{17}O^{2-}$; (d) $^{40}Ca^{2+}$?

C.9 Escreva o símbolo do íon que tem (a) 9 prótons, 10 nêutrons e 10 elétrons; (b) 12 prótons, 12 nêutrons e 10 elétrons; (c) 52 prótons, 76 nêutrons e 54 elétrons; (d) 37 prótons, 49 nêutrons e 36 elétrons.

C.10 Escreva o símbolo do íon que tem (a)11 prótons, 13 nêutrons e 10 elétrons; (b) 13 prótons, 14 nêutrons e 10 elétrons; (c) 34 prótons, 45 nêutrons e 36 elétrons; (d) 24 prótons, 28 nêutrons e 22 elétrons.

C.11 Escreva a fórmula de um composto formado pela combinação de (a) Al e Te; (b) Mg e O; (c) Na e S; (d) Rb e I.

C.12 Escreva a fórmula de um composto formado pela combinação de (a) Na e P; (b) Al e Cl; (c) Sr e F; (d) Li e Se.

C.13 Identifique as seguintes substâncias como elementos, compostos moleculares ou compostos iônicos: (a) HCl, (b) S_8, (c) CoS (d) Ar, (e) CS_2, (f) $SrBr_2$.

C.14 Um elemento do Período 4 do Grupo Principal forma um composto molecular H_2E. (a) A que grupo o elemento E pertence? (b) Escreva o nome e o símbolo do elemento E.

C.15 Um elemento do Período 3 do Grupo Principal forma os seguintes compostos iônicos: Ebr_3 e E_2O_3. (a) A que grupo o elemento E pertence? (b) Escreva o nome e o símbolo do elemento E.

C.16 (a) Determine o número total de prótons, nêutrons e elétrons de uma molécula de água, H_2O, imaginando que só estão presentes os isótopos mais comuns, ^{1}H e ^{16}O. (b) Quais são as massas totais de prótons, nêutrons e elétrons da molécula de água? (c) Que fração de sua própria massa é devida aos nêutrons de seu corpo, imaginando que você é feito de água desse tipo de molécula? *Nota*: As massas de prótons e nêutrons livres são ligeiramente maiores do que as massas dessas partículas em átomos; logo, sua resposta é uma aproximação.

C.17 O óxido de alumínio, a alumina, existe na forma de várias estruturas cristalinas, algumas muito bonitas e raras. Escreva a fórmula do óxido de alumínio, um composto binário de alumínio e oxigênio. A massa de um paralelepípedo de óxido de alumínio cujas dimensões são 2,5 cm × 3,0 cm × 4,0 cm é 102 g. Qual é a densidade do óxido de alumínio?

C.18 Os compostos a seguir contêm íons poliatômicos. (a) Escreva a fórmula do fosfato de cálcio, formado por íons cálcio e fosfato (PO_4^{3-}). (b) Escreva a fórmula do sulfato de amônio, formado por íons amônio (NH_4^{+}) e sulfato (SO_4^{2-}). (c) A fórmula do carbonato de magnésio é $MgCO_3$.Qual é a carga do cátion em Ag_2CO_3? (d) A fórmula do cromato de potássio é K_2CrO_4. Qual é a carga do cátion em $PbCrO_4$?

D NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS

Muitos compostos receberam nomes informais, **nomes comuns**, antes de sua composição ser conhecida. Os nomes comuns incluem água, sal, açúcar, amônia e quartzo. Um **nome sistemático**, por outro lado, revela os elementos presentes e, em alguns casos, o arranjo dos átomos. As regras de nomeação sistemática dos compostos, chamada **nomenclatura química**, seguem um conjunto simples de regras descritas nesta seção.

D.1 Nomes dos Cátions

O nome de um cátion monoatômico é o nome do elemento que o formou, precedido da palavra *íon*, como, por exemplo, íon sódio para Na^{+}. Quando um elemento pode formar mais de um tipo de cátion, como os íons Cu^{+} e Cu^{2+}, do cobre, usamos, para distingui-los, o **número de oxidação**, isto é, a carga do cátion, escrita em algarismos romanos, entre parênteses, logo após o nome do elemento. Assim, Cu^{+} é o íon cobre(I) e Cu^{2+} é o íon cobre(II). O Fe^{2+} é o íon ferro(II) e o Fe^{3+} é o íon ferro(III).

A Figura C.5 mostrou alguns elementos que formam cátions com mais de uma carga, como Cu^{+} e Cu^{2+}. A maior parte dos metais de transição forma mais de um tipo de íon e, por isso, a menos que tenhamos outras informações, é necessário incluir o número de oxidação nos nomes de seus compostos.

Alguns sistemas mais antigos de nomenclatura ainda são usados. Assim, alguns cátions ainda são nomeados com os sufixos *–oso* e *–ico* para íons com cargas menores e maiores, respectivamente. Para complicar ainda mais, estas terminações eram adicionadas à forma latina do nome dos elementos. Nesse sistema, os íons ferro(II) eram chamados de íons ferrosos e os íons ferro(III), de íons férricos (veja o Apêndice 3C). Não usaremos esse sistema neste texto, mas você poderá encontrá-lo e deve ser capaz de entendê-lo.

Na nomenclatura química, o número de oxidação é algumas vezes chamado de *número de Stock*, em homenagem ao químico alemão Alfred Stock, que criou esse sistema de numeração. Os números de oxidação são discutidos mais detalhadamente nas Seções K e 2.9.

Dá-se aos cátions monoatômicos o nome dos elementos, precedido pela palavra íon. No caso dos elementos que formam mais de um cátion, inclui-se o número de oxidação, em algarismos romanos, para indicar a carga.

D.2 Nomes dos Ânions

O nome dos ânions monoatômicos, como o íon Cl^- do cloreto de sódio, é formado pela adição do sufixo *–eto* à primeira parte do nome (a "raíz" do nome do elemento), precedido pela palavra *íon*, como mostrado na lista de ânions da Tabela D.1. Assim, S^{2-} é um íon sulfeto. O íon O^{2-}, da *cal* (CaO), uma exceção em português, é o íon óxido. Em geral, não é necessário dar a carga, porque a maior parte dos elementos que formam ânions monoatômicos forma somente uma espécie de íon. Os íons formados pelos halogênios são chamados coletivamente de *íons halogeneto* e incluem os íons fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-) e iodeto (I^-).

Os íons poliatômicos (veja a Seção C) incluem os *oxoânions*, que são íons que contêm oxigênio (veja a Tabela D.1). Se só existe um oxoânion de um elemento, seu nome é formado pela adição do sufixo *–ato* à raiz do nome do elemento, como no íon carbonato, CO_3^{2-}. Alguns elementos podem formar dois tipos de oxoânions, com diferentes números de átomos de oxigênio, e é preciso distinguí-los. O nitrogênio, por exemplo, forma NO_2^- e NO_3^-. Em tais casos, o íon que tem o maior número de átomos de oxigênio recebe o sufixo *–ato*, e, o que tem o menor número de átomos de oxigênio, o sufixo *–ito*. Assim, NO_3^- é nitrato e NO_2^- é nitrito. O íon nitrato é uma fonte importante de nitrogênio para as plantas e é adicionado a alguns fertilizantes (como nitrato de amônio, NH_4NO_3).

Alguns elementos – particularmente os halogênios – formam mais de duas espécies de oxoânions. O nome do oxoânion que tem o menor número de átomos de oxigênio é formado pela adição do prefixo *hipo–* e do sufixo *–ito* à raiz do nome do elemento, como no íon *hipo*clor*ito*, ClO^-. O oxoânion que tem o maior número de átomos de oxigênio é nomeado pela adição do

Hipo vem da palavra grega para "abaixo".

TABELA D.1 Ânions Comuns e Seus Ácidos

Ânion	Ácido	Ânion	Ácido
íon fluoreto, F^-	ácido fluorídrico, HF (fluoreto de hidrogênio)	íon nitrito, NO_2^-	ácido nitroso, HNO_2
		íon nitrato, NO_3^-	ácido nítrico, HNO_3
íon cloreto, Cl^-	ácido clorídrico, HCl (cloreto de hidrogênio)	íon fosfato, PO_4^{3-}	ácido fosfórico, H_3PO_4
		íon hidrogenofosfato, HPO_4^{2-}	
íon brometo, Br^-	ácido bromídrico, HBr (brometo de hidrogênio)	íon di-hidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$	
		íon sulfito, SO_3^{2-}	ácido sulfuroso, H_2SO_3
íon iodeto, I^-	ácido iodídrico, HI (iodeto de hidrogênio)	íon hidrogenossulfito, HSO_3^-	
		íon sulfato, SO_4^{2-}	ácido sulfúrico, H_2SO_4
íon óxido, O^{2-}	água, H_2O	íon hidrogenossulfato, HSO_4^-	
íon hidróxido, OH^-		íon hipoclorito, ClO^-	ácido hipocloroso, HClO
íon sulfeto, S^{2-}	ácido hidrogenossulfúrico, H_2S (sulfeto de hidrogênio)	íon clorito, ClO_2^-	ácido cloroso, $HClO_2$
íon hidrogenossulfeto, HS^-		íon clorato, ClO_3^-	ácido clórico, $HClO_3$
íon cianeto, CN^-	ácido cianídrico, HCN (cianeto de hidrogênio)	íon perclorato, ClO_4^-	ácido perclórico, $HClO_4$
íon acetato, $CH_3CO_2^-$	ácido acético, CH_3COOH		
íon carbonato, CO_3^{2-}	ácido carbônico, H_2CO_3		
íon hidrogenocarbonato (bicarbonato), HCO_3^-			

*Nome da solução do composto em água. O nome do composto está entre parênteses.

Per é a palavra latina para "acima de tudo", sugerindo que a habilidade do elemento para combinar-se com o oxigênio está finalmente satisfeita.

prefixo *per*– e do sufixo *–ato* à raiz do nome do elemento. Um exemplo é o íon *per*clor*ato*, ClO_4^-. As regras para nomear os íons poliatômicos estão resumidas no Apêndice 3A.

Existe hidrogênio em alguns ânions. Dois exemplos são HS^- e HCO_3^-. Os nomes desses ânions começam com o prefixo "hidrogeno". Assim, HS^- é o íon hidrogenossulfeto e HCO_3^- é o íon hidrogenocarbonato. Em um sistema mais antigo de nomenclatura, que ainda é muito usado, um ânion que contém hidrogênio é nomeado com o uso do prefixo *bi-*, como no íon bicarbonato, HCO_3^-. Se dois átomos de hidrogênio estão presentes na fórmula, como em $H_2PO_4^-$, o ânion é nomeado com o prefixo "di-hidrogeno", neste caso, di-hidrogenofosfato.

TESTE D.1A Escreva (a) o nome do íon IO^- e (b) a fórmula do íon hidrogenossulfito.

[*Resposta*: (a) Hipoiodito; (b) HSO_3^-]

TESTE D.1B Escreva (a) o nome do íon $H_2AsO_4^-$ e (b) a fórmula do íon clorato.

Os nomes dos ânions monoatômicos terminam em –eto. Os oxoânions são ânions que contêm oxigênio. Na mesma série de oxoânions, o sufixo –ato indica um número de átomos de oxigênio maior do que o sufixo –ito.

D.3 Nomes dos Compostos Iônicos

O nome dos compostos iônicos é formado pelo nome do ânion seguido pela preposição *de* e o nome do cátion, sem a palavra *íon*. Adiciona-se o número de oxidação do cátion se mais de uma carga é possível. Se o cátion vem de um elemento que só existe em um estado de carga (como listado na Fig. C.5), o número de oxidação é omitido. Nomes típicos incluem cloreto de potássio (KCl), um composto que contém K^+ e Cl^-, e nitrato de amônio (NH_4NO_3), que contém os íons NH_4^+ e NO_3^-. O cloreto de cobalto que contém íons Co^{2+} ($CoCl_2$) é chamado de cloreto de cobalto(II) e o que contém íons Co^{3+} ($CoCl_3$) é chamado de cloreto de cobalto(III).

Alguns compostos iônicos formam cristais que incorporam uma proporção definida de moléculas de água, além dos íons do próprio composto. Esses compostos são chamados de **hidratos**. O sulfato de cobre(II), por exemplo, existe normalmente na forma de cristais azuis de composição $CuSO_4{\cdot}5H_2O$. O ponto que aparece na fórmula é usado para separar a *água de hidratação* do resto da fórmula. Essa fórmula indica que existem cinco moléculas de H_2O para cada fórmula unitária de $CuSO_4$. O nome dos hidratos é formado pelo nome do composto, adicionando-se a palavra *hidratado* e um prefixo grego que indica o número de moléculas de água encontradas em cada fórmula unitária (Tabela D.2). O nome do composto $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, a forma azul comum desse composto, é sulfato de cobre(II) penta-hidratado. Quando esse composto é aquecido, a água de hidratação perde-se e os cristais azuis se esfarelam em um pó branco (Fig. D.1). O pó branco é o próprio $CuSO_4$. Quando queremos destacar que o composto perdeu a água de hidratação, usamos a palavra **anidro**. Assim, $CuSO_4$ é o sulfato de cobre(II) anidro.

FIGURA D.1 Cristais azuis de sulfato de cobre(II) penta-hidratado ($CuSO_4{\cdot}5H_2O$) perdem água acima de 150°C e formam um pó branco anidro ($CuSO_4$). Quando se adiciona água, o sólido readquire a cor azul. O sulfato de cobre anidro tem forte atração pela água e tem usualmente cor azul-clara, pela reação com a água do ar.

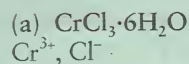
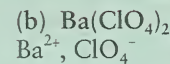
Media Link — Lab Video Figura D.1 Desidratação do sulfato de cobre(II) penta-hidratado

A distinção é importante: se você compra sulfato de sódio deca-hidratado, $Na_2SO4{\cdot}10H_2O$, em vez da forma anidra, Na_2SO_4, estará comprando muita água!

EXEMPLO D.1 Exemplo de exercício: Nomear compostos inorgânicos iônicos

Use as regras da Caixa de Ferramentas D.1 para dar nomes a (a) $CrCl_3{\cdot}6H_2O$ e (b) $Ba(ClO_4)_2$.

SOLUÇÃO

	(a) $CrCl_3{\cdot}6H_2O$	(b) $Ba(ClO_4)_2$
Etapa 1 Identifique o cátion e o ânion.	Cr^{3+}, Cl^-	Ba^{2+}, ClO_4^-
Etapa 2 Dê o nome do cátion, incluindo a carga do metal de transição do cátion como um algarismo romano. Observe que na parte (a) existem três íons Cl–; logo, a carga do cromo deve ser +3.	crômio(III)	bário
Etapa 3 Dê o nome do ânion e combine o nome dos íons, colocando o ânion primeiro.	cloreto de crômio(III)	perclorato de bário
Etapa 4 Se água está presente, adicione a palavra hidratado e o prefixo grego adequado.	cloreto de crômio(III) hexa-hidratado	

TESTE D.2A Dê o nome dos compostos (a) $FeCl_2{\cdot}2H_2O$; (b) $AlBr_3$; (c) $Ni(IO_3)_2$.

[*Resposta*: (a) cloreto de ferro(II) di-hidratado; (b) brometo de alumínio; (c) iodato de níquel(II)]

TESTE D.2B Dê o nome dos compostos (a) $AuCl_3$; (b) CaS; (c) Mn_2O_3.

CAIXA DE FERRAMENTAS D.1

COMO NOMEAR OS COMPOSTOS IÔNICOS

BASE CONCEITUAL

O objetivo da nomenclatura química é ser simples sem ser ambígua. As nomenclaturas dos compostos iônicos e moleculares utilizam procedimentos diferentes; portanto, é importante identificar primeiramente o tipo de composto de interesse. Para nomear um composto iônico, damos nomes aos íons presentes e depois combinamos esses nomes.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Identifique o cátion e o ânion (veja a Tabela D.1 ou o Apêndice 3A, se necessário). Para encontrar o número de oxidação do cátion, determine a carga necessária para cancelar a carga total dos ânions.

Etapa 2 Escreva o nome do ânion. Se o metal pode ter mais de um número de oxidação (a maior parte dos metais de transição e dos grupos 12 a 15/V), identifique sua carga usando como um algarismo romano.

Etapa 3 Se o ânion é monoatômico, mude a terminação do nome para *–eto*. Para um oxoânion:

(a) Dê ao íon que tem o número maior de átomos de oxigênio o sufixo *–ato* e ao que tem o menor número de átomos de oxigênio o sufixo *–ito*.

(b) No caso dos elementos que formam mais de dois oxoânions, adicione o prefixo *–hipo* ao nome do oxoânion que tem o menor número de átomos de oxigênio. Adicione o prefixo *–per* ao oxoânion que tem o maior número de átomos de oxigênio.

No caso de outros ânions poliatômicos, encontre o nome do íon na Tabela D.1 ou no Apêndice 3A. Se hidrogênio estiver presente, nomeie-o como um segundo cátion.

Etapa 4 Se aparecerem moléculas de água na fórmula, o composto é um hidrato. Adicione o termo *hidratado* e um prefixo grego adequado que corresponda ao número de moléculas de água.

Para ver como essas regras se aplicam, veja o Exemplo D.1.

Os compostos iônicos são nomeados começando-se pelo nome do ânion, seguindo-se a preposição* de *e o nome do cátion (com seu número de oxidação). Os hidratos são nomeados adicionando-se a palavra hidratado e um prefixo grego que indica o número de moléculas de água da fórmula unitária.

D.4 Nome dos Compostos Inorgânicos Moleculares

Muitos compostos inorgânicos moleculares simples são nomeados usando-se os prefixos gregos da Tabela D.2 para indicar o número de átomos de cada tipo presente. Os prefixos não são necessários se só ocorre um átomo do elemento. O NO_2, por exemplo, é o dióxido de nitrogênio. Uma importante exceção a esta regra é o monóxido de carbono, CO. A maior parte dos compostos moleculares binários – compostos moleculares formados por dois elementos – tem pelo menos um elemento do Grupo 16/VI ou 17/VII. Esses elementos são citados em primeiro lugar no nome com o sufixo *–eto*:

tricloreto de fósforo, PCl_3 óxido de dinitrogênio, N_2O

hexafluoreto de enxofre, SF_6 pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5

Algumas exceções a essas regras são os óxidos de fósforo e compostos, que são mais conhecidos por seus nomes comuns. Os óxidos de fósforo se distinguem pelo número de oxidação do fósforo, que é calculado como se o fósforo fosse um metal e o oxigênio estivesse presente como O^{2-}. Assim, P_4O_6 é nomeado como óxido de fósforo(III), como se fosse $(P^{3+})_4(O^{2-})_6$ e, o composto P_4O_{10}, como óxido de fósforo(V), como se fosse $(P^{5+})_4(O^{2-})_{10}$. Esses compostos, no entanto, são moleculares. Certos compostos binários moleculares, como NH_3 e H_2O, têm nomes comuns, muito mais usados (Tabela D.3).

As fórmulas moleculares dos compostos formados entre o hidrogênio e os não-metais dos Grupos 16/VI e 17/VII são escritas com o átomo H em primeiro lugar. No nome, o hidrogênio aparece no fim. A fórmula do cloreto de hidrogênio, por exemplo, é HCl e, a do sulfeto de hidrogênio, H_2S. Observe, entretanto, que muitos desses compostos, quando dissolvidos em água, atuam como ácidos e são nomeados como ácidos. Os ácidos binários são nomeados pela adição do sufixo *–ídrico–* ao nome do elemento, antecedido pela palavra *ácido*, como em ácido hidroclorídrico para HCl em água e ácido sulfídrico para H_2S em água. Assim, HCl, o composto em si, é cloreto de hidrogênio e HCl(aq), sua **solução em água**, é ácido clorídrico.

Os **oxoácidos** são compostos moleculares ácidos que contêm oxigênio. Os oxoânions são derivados dos oxoácidos no sentido de que um oxoânion forma-se pela remoção de um ou mais íons hidrogênios de uma molécula de oxoácido (veja a Tabela D.1). Em geral, os oxoácidos em *–ico* dão os oxoânions em *–ato* e os oxoácidos em *–oso* dão os oxoânions em *–ito*. Por exemplo, o composto molecular H_2SO_4, ácido sulfúrico, gera o íon sulfato, SO_4^{2-}. De modo semelhante, o composto molecular H_2SO_3, ácido sulfuroso, gera o íon sulfito, SO_3^{2-}.

TABELA D.2 Prefixos Usados no Nome dos Compostos

Prefixo	Significado
mono–	1
di–	2
tri–	3
tetra–	4
penta–	5
hexa–	6
hepta–	7
octa–	8
nona–	9
deca–	10
undeca–	11
dodeca–	12

TABELA D.3 Nomes Comuns de Alguns Compostos Moleculares Simples

Fórmula*	Nome comum
NH_3	amônia
N_2H_4	hidrazina
NH_2OH	hidroxilamina
PH_3	fosfina
NO	óxido nítrico
N_2O	óxido nitroso
C_2H_4	etileno
C_2H_2	acetileno

*Por razões históricas, as fórmulas moleculares dos compostos binários de hidrogênio de elementos do Grupo 15/V iniciam com os elementos do Grupo 15/V.

CAIXA DE FERRAMENTAS D.2

COMO NOMEAR OS COMPOSTOS INORGÂNICOS MOLECULARES SIMPLES

BASE CONCEITUAL

O objetivo da nomenclatura química é ser simples sem ser ambígua. Um nome sistemático especifica os elementos presentes nas moléculas e o número de átomos de cada elemento.

PROCEDIMENTO

Determine o tipo do composto e depois aplique as regras adequadas.

Compostos binários moleculares diferentes de ácidos

O composto em geral não é um ácido se sua fórmula não começa com H.

Etapa 1 Escreva o nome do segundo elemento com a terminação alterada para *eto*, a preposição *de* e o nome do primeiro elemento.

Etapa 2 Adicione os prefixos gregos necessários para indicar o número de átomos de cada elemento. O prefixo "mono– " é geralmente omitido.

Ácidos

A fórmula dos ácidos inorgânicos começam, em geral, com H. As fórmulas dos oxoácidos começam com H e terminam com O. Fazemos distinção entre os hidretos binários como HX, que não são nomeados como ácidos, e suas soluções em água, que o são.

Etapa 1 Se o composto é um ácido binário em solução, adicione "ácido...ídrico à raiz do nome do elemento.

Veja o Exemplo D.2(c).

Etapa 2 Se o composto é um oxoácido, derive o nome do ácido a partir do nome do íon poliatômico a que ele dá origem. Em geral,

íons *ato* vêm de *ácidos –ico*
íons *ito* vêm de *ácidos –oso*

Mantenha os prefixos, como *hipo–* ou *per–*

Veja o Exemplo D.2(d).

EXEMPLO D.2 Amostra de exercício: Dar nomes aos compostos inorgânicos moleculares

Use as regras da Caixa de Ferrramentas D.2 para escrever os nomes sistemáticos dos compostos (a) N_2O_4, (b) ClO_2, (c) HI(aq), e (d) HNO_2.

SOLUÇÃO (a) A molécula N_2O_4 tem dois átomos de nitrogênio e quatro de oxigênio. Seu nome é, portanto, tetróxido de dinitrogênio. (b) A molécula ClO_2 tem um átomo de cloro e dois de oxigênio; logo, seu nome é dióxido de cloro. (c) HI(aq) é um ácido binário formado quando o iodeto de hidrogênio se dissolve em água. O segundo elemento presente em HI(aq) é iodo; logo, HI(aq) é ácido iodídrico. Observe que o nome do composto molecular é iodeto de hidrogênio. (d) HNO_2 é um oxoácido que gera o íon nitrito, NO_2^-. Assim, HNO_2 é o ácido nitroso.

TESTE D.3A Dê o nome dos compostos (a) HCN(aq); (b) BCl_3; (c) IF_5.

[*Resposta*: (a) Ácido cianídrico; (b) tricloreto de boro; (c) pentafluoreto de iodo]

TESTE D 3.B Dê o nome dos compostos (a) PCl_3; (b) SO_3; (c) HBr(aq).

EXEMPLO D.3 Escrever a fórmula de um composto binário a partir de seu nome

Escreva as fórmulas de (a) cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado; (b) trissulfeto de diboro; (c) tetracloreto de silício.

ESTRATÉGIA Em primeiro lugar, verifique se os compostos são iônicos ou moleculares. Muitos compostos que contêm um metal são iônicos. Escreva primeiro o símbolo do metal e depois o símbolo do não-metal. Se a carga do cátion não é indicada por um algarismo romano entre parênteses, ela é determinada pela posição do elemento na Tabela Periódica. A carga do ânion é determinada pelo seu grupo na Tabela Periódica. Os subscritos são escolhidos de modo a balancear as cargas. Os compostos de dois não-metais são normalmente moleculares. Suas fórmulas são escritas listando-se os símbolos dos elementos na ordem inversa da do nome e dando-lhes subscritos correspondentes aos prefixos gregos usados.

SOLUÇÃO (a) A combinação de metal e não-metal nos diz que o composto é iônico. O (II) em cobalto(II) significa que o metal cobalto tem carga +2 no composto. O cloro está no Grupo 17/VII; logo, a carga do cloro é $17 - 18 = -1$. Podemos balancear a carga do cátion +2 com dois ânions −1 e a fórmula é $CoCl_2$. O composto é um hexa-hidrato, então temos de adicionar seis moléculas de água, e a fórmula completa é $CoCl_2{\cdot}6H_2O$. Os subscritos de cada átomo são tomados dos prefixos gregos, então escrevemos (b) B_2S_3 e (c) $SiCl_4$.

TESTE D.4A Escreva as fórmulas de (a) óxido de vanádio(V); (b) carbeto de berílio; (c) tetrafluoreto de enxofre; (d) trióxido de dinitrogênio.

[*Resposta*: (a) V_2O_5; (b) Be_2C; (c) SF_4; (d) N_2O_3]

TESTE D.4B Escreva as fórmulas de (a) sulfeto de césio tetra-hidratado; (b) óxido de manganês(VII); (c) cianeto de hidrogênio (um gás venenoso); (d) dicloreto de dienxofre.

Os compostos moleculares binários são nomeados pelo uso de prefixos gregos que indicam o número de átomos de cada elemento presente. O elemento citado em primeiro lugar tem sua terminação trocada por –eto.

D.5 Nomes de Alguns Compostos Orgânicos Comuns

Existem milhões de compostos orgânicos, muitos dos quais têm moléculas muito complexas; assim, seus nomes podem ser bastante complicados. Você poderia, por exemplo, ter de perguntar pela α-D-glicopiranosil(1 → 2)-β-D-frutofuranose, quando o que queria era a sacarose (açúcar comum). Entretanto, na maior parte deste texto só precisaremos usar alguns poucos compostos orgânicos simples e nesta seção apresentamos alguns deles. Os Capítulos 18 e 19 oferecem uma introdução mais completa à nomenclatura dos compostos orgânicos.

1 Metano, CH_4

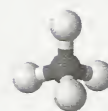
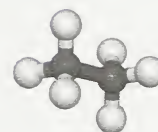
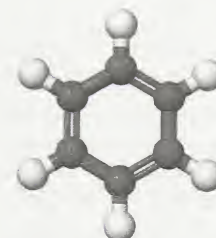
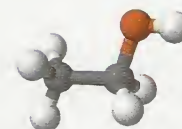
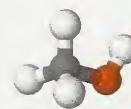
Neste estágio do nosso estudo é importante saber que os compostos de hidrogênio e carbono são chamados de **hidrocarbonetos**. Eles incluem o metano, CH_4 (1), o etano, C_2H_6 (2) e o benzeno, C_6H_6 (3). Os hidrocarbonetos que não têm ligações múltiplas carbono-carbono são chamados de **alcanos**. Assim, metano e etano são alcanos. A Tabela D.4 lista os alcanos não-ramificados com até 12 átomos de carbono. Observe que prefixos gregos são usados para dar nome aos alcanos com cinco átomos de carbono ou mais. Os hidrocarbonetos com ligações duplas são chamados de **alquenos**. O eteno, $CH_2 = CH_2$, é o exemplo mais simples de alqueno. Ele costumava ser (e ainda é) chamado de etileno. O benzeno é um hidrocarboneto com ligações duplas, cujas propriedades são tão diferentes que ele é encarado como o hidrocarboneto principal de uma nova classe de compostos, chamada **compostos aromáticos**. O anel hexagonal do benzeno é excepcionalmente estável e pode ser encontrado em muitos compostos importantes. Grupos de átomos específicos derivados de hidrocarbonetos, como $—CH_3$, metila, $—CH_2CH_3$, etila, são nomeados pela substituição da terminação do nome do hidrocarboneto por *ila*.

2 Etano, C_2H_6

Os hidrocarbonetos são o esqueleto fundamental de todos os compostos orgânicos. As diferentes classes de compostos orgânicos têm um ou mais átomos de hidrogênio substituídos por outros átomos ou grupos de átomos. No momento, precisamos estar atentos a três classes de compostos conhecidas como álcoois, ácidos carboxílicos e halogenoalcanos.

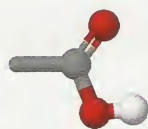
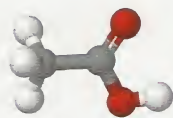
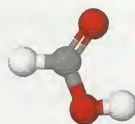
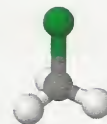
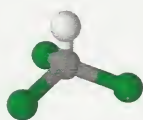
3 Benzeno, C_6H_6

Um **álcool** é um tipo de composto orgânico que contém um grupo —OH.

O etanol, CH_3CH_2OH (4), o "álcool" da cerveja e do vinho, é formalmente uma molécula de etano em que um átomo de hidrogênio foi substituído por um grupo —OH e o CH_3OH (5) é o metanol, ou álcool da madeira.

4 Etanol, CH_3CH_2OH

5 Metanol, CH_3OH

TABELA D.4 Nomenclatura dos Alcanos

Número de átomos de carbono	Fórmula	Nome do alcano	Nome do grupo alquila
1	CH_4	metano	metila
2	CH_3CH_3	etano	etila
3	$CH_3CH_2CH_3$	propano	propila
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butano	butila
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentano	pentila
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	hexano	hexila
7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	heptano	heptila
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	octano	octila
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonano	nonila
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	decano	decila
11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	undecano	undecila
12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	dodecano	dodecila

6 Grupo carboxila, —COOH

7 Ácido acético, CH_3COOH

8 Ácido fórmico, HCOOH

9 Cloro-metano, CH_3Cl

10 Tricloro-metano, $CHCl_3$

Um **ácido carboxílico** é um composto que contém um grupo carboxila, —COOH (6).

O exemplo mais comum é o ácido acético, CH_3COOH (7), o ácido que dá ao vinagre seu sabor acentuado. O ácido fórmico, HCOOH (8), é o ácido do veneno das formigas.

Um **halogenoalcano** é um alcano em que um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de halogênio.

Os halogenoalcanos incluem o cloro-metano, CH_3Cl (9) e o tricloro-metano, $CHCl_3$ (10). Este último é comumente chamado de clorofórmio e foi um dos primeiros anestésicos a serem usados.

TESTE D.5A (a) Dê o nome de CH_2BrCl. (b) Que tipo de composto é $CH_3CH(OH)CH_3$?

[*Resposta*: (a) bromo-cloro-metano; (b) álcool]

TESTE D.5B (a) Dê o nome de $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$. (b) Que tipo de composto é CH_3CH_2COOH?

Os nomes dos compostos orgânicos são baseados nos nomes dos hidrocarbonetos correspondentes. Os álcoois contêm grupos —OH; os ácidos carboxílicos, grupos —COOH; e, os halogenoalcanos, átomos de halogênios.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Dar nomes a íons, compostos inorgânicos binários, oxoácidos, compostos com íons poliatômicos comuns e hidratos, e escrever suas fórmulas (Caixas de Ferramentas D.1 e D.2, Teste D.1 e Exemplos D.1, D.2 e D.3).
- ❑ 2 Dar nomes aos hidrocarbonetos simples e metanos substituídos (Seção D.5).
- ❑ 3 Identificar álcoois e ácidos carboxílicos a partir de suas fórmulas (Teste D.5).

EXERCÍCIOS

D.1 Escreva as fórmulas de (a) óxido de alumínio (alumina); (b) fosfato de estrôncio; (c) carbonato de alumínio; (d) nitreto de lítio.

D.2 Escreva as fórmulas de (a) hidróxido de bário; (b) fosfato de alúmino; (c) cloreto de zinco; (d) cloreto férrico.

D.3 Dê nomes aos compostos iônicos dados a seguir. Escreva os nomes antigo e moderno, onde for possível. (a) $Ca_3(PO_4)_2$, o componente principal dos ossos; (b) SnF_2; (c) V_2O_5; (d) Cu_2O.

D.4 Os compostos iônicos dados a seguir são comumente encontrados em laboratórios. Escreva seus nomes modernos. (a) $NaHCO_3$ (soda de cozinha); (b) Hg_2Cl_2 (calomelano); (c) NaOH (soda cáustica); (d) ZnO (calamina).

D.5 Escreva as fórmulas de (a) dióxido de titânio; (b) tetracloreto de silício; (c) dissulfeto de carbono; (d) tetrafluoreto de enxofre; (e) sulfeto de lítio; (f) pentafluoreto de antimônio; (g) pentóxido de dinitrogênio; (h) heptafluoreto de iodo.

D.6 Escreva as fórmulas de (a) tetróxido de dinitrogênio; (b) sulfeto de hidrogênio; (c) heptóxido de dicloro; (d) triiodeto de nitrogênio; (e) dióxido de enxofre; (f) fluoreto de hidrogênio; (g) hexacloreto de diiodo.

D.7 Dê o nome dos seguintes compostos binários (a) SF_6; (b) N_2O_5; (c) NI_3; (d) XeF_4; (e) $AsBr_3$; (f) ClO_2.

D.8 Os compostos seguintes são freqüentemente encontrados nos laboratórios químicos. Dê o nome de cada um deles. (a) SiO_2 (sílica); (b) SiC (carborundum); (c) N_2O (um anestésico geral); (d) P_4O_{10} (um agente secante usado em solventes orgânicos); (e) CS_2 (um solvente); (f) SO_2 (um alvejante); (g) NH_3 (um reagente comum).

D.9 As seguintes soluções em água são ácidos comuns no laboratório. Quais são os seus nomes? (a) HCl(aq); (b) H_2SO_4(aq); (c) HNO_3(aq); (d) CH_3COOH(aq); (e) H_2SO_3(aq); (f) H_3PO_4(aq).

D.10 Os seguintes ácidos também são usados em laboratórios químicos, embora sejam menos comuns do que os do exercício D.9. Escreva as fórmulas de (a) ácido perclórico; (b) ácido hipocloroso; (c) ácido hipoiodoso; (d) ácido fluorídrico; (e) ácido fosforoso; (f) ácido periódico.

D.11 Escreva as fórmulas dos compostos iônicos formados a partir de (a) sódio e íons óxido; (b) potássio e íons sulfato; (c) prata e íons fluoreto; (d) zinco e íons nitrato; (e) alumínio e íons sulfeto.

D.12 Escreva as fórmulas dos compostos iônicos obtidos de (a) cálcio e íons cloreto; (b) ferro(III) e íons sulfato; (c) amônio e íons iodeto; (d) lítio e íons sulfeto; (e) cálcio e íons fosfeto.

D.13 Dê o nome dos compostos (a) Na_2SO_3; (b) Fe_2O_3 (c) FeO; (d) $Mg(OH)_2$; (e) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$; (f) PCl_5; (g) $Cr(H_2PO_4)_3$; (h) As_2O_3; (i) $RuCl_2$.

D.14 Dê o nome dos compostos (a) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$; (b) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; (c) $TlCl$; (d) $BrCl$; (e) MnO_2; (f) $Hg(NO_3)_2$; (g) $Ni(ClO_4)_2$; (h) $Ca(OCl)_2$; (i) Nb_2O_5.

D.15 Dê nomes a cada um dos seguintes compostos orgânicos: (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$; (d) $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

D.16 Dê nomes a cada um dos seguintes compostos orgânicos: (a) CH_4; (b) CH_3F; (c) CH_3Br; (d) CH_3I.

D.17 Você encontrou, em um almoxarifado, algumas garrafas antigas rotuladas como (a) óxido cobáltico mono-hidratado (b) hidróxido cobaltoso. Use o Apêndice 3C como guia e escreva seus nomes modernos e fórmulas químicas.

D.18 A aplicação das regras formais da nomenclatura química fazem com que um certo composto usado como componente eletrônico tenha o nome titanato(IV) de bário. Tente escrever sua fórmula química. Depois que você tiver identificado as regras de nomenclatura de oxoânions, sugira um nome formal para H_2SO_4.

D.19 Um composto E, do grupo principal do Período 2, forma o composto molecular EH_4 e o composto iônico Na_4E. Identifique o elemento E e escreva o nome dos compostos.

D.20 Um composto E, do grupo principal do Período 5, forma os compostos iônicos EBr_2 e EO. Identifique o elemento E e escreva o nome dos compostos.

D.21 Os nomes de alguns compostos de hidrogênio são exceções às regras normais de nomenclatura. Examine os seguintes compostos, escreva seus nomes e identifique-os como iônicos ou moleculares: (a) $LiAlH_4$, (b) NaH.

D.22 Os nomes de alguns compostos de hidrogênio são exceções às regras normais de nomenclatura. Examine os seguintes compostos, escreva seus nomes e identifique-os como iônicos ou moleculares: (a) KO_2; (b) Na_2O_2; (c) CsO_3.

D.23 Dê nomes aos seguintes compostos, usando os compostos análogos de fósforo e enxofre como guia: (a) H_2TeO_4; (b) Na_3AsO_4; (c) $CaSeO_3$; (d) $Ba_3(SbO_4)_2$; (e) H_3AsO_4; (f) $Co_2(TeO_4)_3$.

D.24 Dê nomes aos seguintes compostos usando o Apêndice 3A: (a) UO_2Cl_2; (b) NaN_3; (c) CaC_2O_4; (d) VOS; (e) $K_2Cr_2O_7$; (f) LiSCN.

D.25 Dê nomes aos seguintes compostos orgânicos: (a) $CH_3CH_2CH_2COOH$; (b) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$; (c) $CHCl_2(CH_2)_3CH_3$. [Para dar nome a um ácido carboxílico, identifique o alcano correspondente (inclua todos os átomos de carbono), numere os carbonos da cadeia mais longa e identifique a localização de cada substituinte da cadeia.]

D.26 Que tipo de composto é (a) $CH_3CH_2CH_2OH$; (b) $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$; (c) CH_3F?

E MOLS E MASSAS MOLARES

Na maior parte dos cálculos que fazem, os químicos estão mais interessados no número de átomos, íons ou moléculas presentes do que na massa da amostra ou no volume da solução. Conhecer os *tipos* de átomos é fundamental para a química *qualitativa* — o entendimento das propriedades das substâncias, por exemplo. Conhecer o *número* de átomos é fundamental para a química *quantitativa* — o cálculo do valor dessas propriedades.

É tão inconveniente para os químicos ter de se referir a números muito grandes como $2{,}0 \times 10^{25}$ átomos, como para os atacadistas contar itens individualmente ao invés de usar dúzias (12) ou grosas (144). Para não perder de vista números enormes de átomos, íons ou moléculas em uma amostra, precisamos de um modo eficiente de determinar e apresentar estes números.

E.1 Mol

Os químicos descrevem os números de átomos, íons e moléculas em termos de uma unidade chamada "mol". O mol é o análogo da "dúzia" dos atacadistas. Uma "dúzia" pode ser definida como o número de latas de refrigerante em uma caixa de 12, vendida pelo atacadista. Então, as pessoas podem referir-se à embalagem para determinar quantos objetos constituem uma dúzia. Mesmo sem abrir a embalagem para contar o número de latas que há dentro, você poderia determinar o que significa "uma dúzia de latas" pesando a caixa e dividindo a massa total pela massa de uma lata. Uma abordagem semelhante é usada para definir um **mol**:

O nome *mol* vem da palavra latina para "pilha muito grande".

> 1 mol de objetos contém um determinado número de objetos igual ao número de átomos que existe em precisamente 12 g de carbono-12.

Para dizer a alguém o que queremos dizer com o termo 1 mol, poderíamos dar-lhe 12 g de carbono-12 e convidá-lo a contar o número de átomos que a amostra contém (Fig. E.1). Como, porém, contar os átomos diretamente é impraticável, é melhor usar o caminho indireto, baseado na massa de um átomo. A massa de um átomo de carbono-12 foi determinada por espectrometria de massas como sendo $1{,}99265 \times 10^{-23}$ g. Isso significa que o número de átomos em precisamente 12 g de carbono-12 é

$$\text{Número de átomos de carbono-12} = \frac{12 \text{ g}}{1{,}9926 \times 10^{-23} \text{ g}} = 6{,}0221 \times 10^{23}$$

12 g de carbono-12

FIGURA E.1 Definição de mol: se medimos exatamente 12 g de carbono 12, então temos exatamente 1 mol de átomos de carbono 12. Existirá um número de átomos na pilha igual ao número de Avogadro.

Como o mol nos dá o número de átomos de uma amostra, segue-se que 1 mol de átomos de qualquer elemento é $6{,}0221 \times 10^{23}$ átomos do elemento (Fig. E.2). O mesmo é verdadeiro para 1 mol de quaisquer objetos, inclusive átomos, íons ou moléculas:

1 mol de objetos corresponde a $6{,}0221 \times 10^{23}$ objetos.

1 g e 1 m são unidades usadas para medir propriedades físicas e o mesmo acontece com 1 mol. O mol é a unidade utilizada para medir a propriedade física formalmente chamada de **quantidade de substância**, n. Esse nome, porém, é pouco usado pelos químicos, que preferem referir-se a ela, coloquialmente, como "número de mols". Um acordo, que vem sendo aceito, é chamar n de "quantidade química" ou, simplesmente, "quantidade" das espécies presentes em uma amostra. Assim, 1,0000 mol de átomos de hidrogênio ($6{,}0221 \times 10^{23}$ átomos de hidrogênio), que é escrito como 1,0000 mol H, é a quantidade química de átomos de hidrogênio da amostra. Pergunte a seu professor se é melhor usar o termo formal. Como qualquer unidade SI, o mol pode ser usado com prefixos, como em 1 mmol = 10^{-3} mol e 1μmol = 10^{-6} mol, por exemplo. Os químicos encontram essas quantidades pequenas quando utilizam produtos naturais raros ou muito caros.

O número de objetos por mol, $6{,}0221 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$, é chamado de **constante de Avogadro,** N_A, em homenagem ao cientista italiano do século XIX, Amedeo Avogadro (Fig. E.3), que ajudou a estabelecer a existência dos átomos. A constante de Avogadro é usada na conversão entre a quantidade química (número de mols) e o número de átomos, íons ou moléculas:

Observe que a constante de Avogadro é uma constante com unidades, não um número puro. Você ouvirá as pessoas se referirem com freqüência ao *número de Avogadro:* eles estão se referindo ao número puro $6{,}0221 \times 10^{23}$.

$$\begin{aligned}\text{número de objetos} &= \text{número de mols} \times \text{número de objetos por mol}\\ &= \text{número de mols} \times N_A\end{aligned}$$

Se representamos o número de objetos por N e a quantidade de substância (em mol) por n, essa relação é escrita como

$$N = nN_A \qquad (1)^*$$

Para evitar ambigüidade ao usar a unidade mol, é preciso especificar a espécie que está sendo descrita (isto é, se átomos, moléculas, unidades de fórmula ou íons). Assim, o hidrogênio é um gás, com dois átomos por molécula, e descrito como H_2. Escrevemos 1 mol H se estamos nos referindo a átomos de hidrogênio ou 1 mol H_2, se estamos nos referindo às moléculas de hidrogênio. Note que 1 mol H_2 corresponde a 2 mol H

EXEMPLO E.1 Conversão de número de átomos a mol

Suponha que uma amostra de vitamina C contém $1{,}29 \times 10^{24}$ átomos de hidrogênio (além de outros tipos de átomos). Qual é a quantidade química (em mols) de átomos de hidrogênio da amostra?

ESTRATÉGIA Uma boa estratégia em química é estimar uma resposta aproximada antes de iniciar os cálculos, porque isso torna possível detectar erros grosseiros mais rapidamente. Neste caso, como o número de átomos da amostra é maior do que 6×10^{23}, podemos antecipar que *mais* de um mol de átomos está presente. Para o cálculo, rearranjamos a Eq. 1 para $n = N/N_A$ e substituímos os dados.

FIGURA E.3 Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, conde de Quaregna e Cerreto (1776–1856).

FIGURA E.2 Cada amostra tem um 1 mol de átomos do elemento. No sentido horário, a partir da direita, acima, estão 32 g de enxofre, 201 g de mercúrio, 207 g de chumbo, 64 g de cobre e 12 g de carbono.

SOLUÇÃO A substituição dos dados (o número de átomos de hidrogênio) e o valor da constante de Avogadro dá

$$\text{Como } n = \frac{N}{N_A}, \quad \overbrace{n}^{\text{quantidade de átomos H}} = \frac{1{,}29 \times 10^{24}\ \text{H}}{6{,}0221 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 2{,}14\ \text{mol H}$$

TESTE E.1A Uma amostra de uma droga extraída de um fruto usado pela tribo peruana Achuar Jivaro para tratar infecções fúngicas contém $2{,}58 \times 10^{24}$ átomos de oxigênio. Quantos mols de átomos de oxigênio tem a amostra?

[*Resposta*: 4,28 mol de átomos de oxigênio]

TESTE E.1B Uma pequena xícara de café contém 3,14 mol H_2O. Qual é o número de átomos de hidrogênio presentes?

As quantidades de átomos, íons ou moléculas de uma amostra são expressas em mols e a constante de Avogadro, N_A, é usada para a conversão entre o número de partículas e o número de mols.

E.2 Massa Molar

Como determinar a quantidade de substância presente em uma amostra, já que não é possível contar os átomos diretamente? Podemos fazê-lo se soubermos a massa da amostra e a **massa molar,** M, a massa por mol de partículas. A *massa molar de um elemento* é a massa por mol de seus átomos, a *massa molar de um composto molecular* é a massa por mol de suas moléculas e a *massa molar de um composto iônico* é a massa por mol de suas fórmulas unitárias. A unidade de massa molecular é sempre gramas por mol ($g \cdot mol^{-1}$). Como a massa da amostra é a quantidade (em mols) multiplicada pela massa por mol (a massa molar),

$$\text{Massa de amostra} = \text{quantidade} \times \text{massa molar,} \quad \text{ou} \quad \overbrace{m}^{\text{massa (g)}} = \overbrace{n}^{\text{quantidade (mol)}} \times \overbrace{M}^{\text{massa molar (g·mol}^{-1})} \qquad (2)^*$$

segue-se que $n = m/M$. Portanto, para achar o número de mols, n, é preciso dividir a massa total da amostra, m, pela massa molar:

$$\text{Quantidade} = \frac{\text{massa de amostra}}{\text{massa molar}}, \quad \text{ou} \quad \overbrace{n}^{\text{quantidade (mol)}} = \frac{\overbrace{m}^{\text{massa (g)}}}{\underbrace{M}_{\text{massa molar (g·mol}^{-1})}} \qquad (3)^*$$

EXEMPLO E.2 Cálculo da quantidade de átomos de uma amostra

Calcule (a) a quantidade (n_F, em mols) e (b) o número de átomos F em 22,5 g de flúor.

SOLUÇÃO (a) É necessário saber a massa molar do flúor, que é 19,00 $g \cdot mol^{-1}$, ou mais especificamente 19,00 $g \cdot (mol\ F)^{-1}$. Assim,

$$\text{Como } n = \frac{m}{M}, \quad n_F = \frac{22{,}5\ \text{g}}{19{,}00\ \text{g} \cdot (\text{mol F})^{-1}} = \frac{22{,}5}{19{,}00}\ \text{mol F} = 1{,}18\ \text{mol F}$$

Observe como incorporamos as espécies (átomos de flúor, F) nas unidades deste cálculo. (b) Para calcular o número de átomos da amostra, N, é preciso multiplicar a quantidade (em mols) pela constante de Avogadro:

$$\text{Como } N = nNA, \quad N = (1{,}18\ \text{mol F}) \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) = 7{,}11 \times 10^{23}\ \text{F}$$

Isto é, a amostra contém $7{,}11 \times 10^{23}$ átomos.

TESTE E.2A A massa de uma moeda de cobre é 3,20 g. Suponha que ela foi feita com cobre puro. (a) Quantos mols de átomos Cu deveria conter a moeda, dada a massa molar de Cu de 63,54 $g \cdot mol^{-1}$? (b) Quantos átomos Cu estão presentes?

[*Resposta*: 0,0504 mol Cu; $3{,}03 \times 10^{22}$ átomos Cu]

TESTE E.2B 5,4 kg de alumínio foram coletados na reciclagem de lixo, em um dia. (a) Quantos mols de átomos Al o lixo continha, sabendo-se que a massa molar do alumínio é 26,98 $g \cdot mol^{-1}$? (b) Quantos átomos Al estão presentes?

As massas molares dos elementos são determinadas por espectrometria de massas, que mede as massas dos isótopos e suas abundâncias relativas. A massa por mol dos átomos é a massa de um átomo multiplicada pela constante de Avogadro (o número de átomos por mol):

$$M = m_{\text{átomo}} \times N_A \quad (4a)$$

Quanto maior for a massa de um átomo, maior será a massa molar da substância. Existe, porém, uma complicação. A maior parte dos elementos ocorre na natureza como uma mistura de isótopos. Vimos, na Seção B, por exemplo, que o neônio existe na forma de três isótopos, com massas diferentes. Na química, quase sempre tratamos com amostras de elementos naturais, com a abundância natural dos isótopos. Então, é preciso usar a massa molar *média*, isto é, a massa molar calculada levando-se em conta as massas dos isótopos e suas abundâncias relativas em amostras típicas:

$$M = m_{\text{átomo, média}} \times N_A \quad (4b)$$

Todas as massas molares citadas neste texto referem-se aos valores médios. Seus valores são dados no Apêndice 2D. Elas também foram incluídas na Tabela Periódica, na contracapa anterior, e na lista alfabética de elementos, na contracapa posterior.

EXEMPLO E.3 Avaliação da massa molar média

Existem dois isótopos naturais do cloro, o cloro-35 e o cloro-37. A massa de um átomo de cloro-35 é $5,807 \times 10^{-23}$ g e a de um átomo de cloro-37 é $6,139 \times 10^{-23}$ g. A composição de uma amostra natural típica de cloro é 75,77% de cloro-35 e 24,23% de cloro-37. Qual é a massa molar de uma amostra típica de cloro?

ESTRATÉGIA Calcule a massa média dos isótopos adicionando as massas de cada isótopo multiplicadas pela respectiva abundância. Obtenha, então, a massa molar, isto é, a massa por mol de átomos, multiplicando a massa atômica média pela constante de Avogadro.

SOLUÇÃO A massa média de um átomo de cloro em uma amostra natural é

$$\begin{aligned} m_{\text{Cl, média}} &= 0,7577 \times (5,807 \times 10^{-23}\text{ g}) + 0,2423 \times (6,139 \times 10^{-23}\text{ g}) \\ &= (4,400 \times 10^{-23}\text{ g}) + (1,487 \times 10^{-23}\text{ g}) = 5,887 \times 10^{-23}\text{ g} \end{aligned}$$

Segue-se, da Eq. 4b, que a massa molar de uma amostra típica de átomos de cloro é

$$\begin{aligned} M_{\text{Cl}} &= m_{\text{Cl, média}} \times N_A \\ &= (5,887 \times 10^{-23}\text{ g}) \times (6,022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}) = 35,45\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

TESTE E.3A A composição de uma amostra típica de magnésio é 78,99% de magnésio-24 (massa atômica $3,983 \times 10^{-23}$ g), 10,00% de magnésio-25 ($4,149 \times 10^{-23}$ g) e 11,01% de magnésio-26 ($4,315 \times 10^{-23}$ g). Calcule a massa molar de uma amostra típica de magnésio, dadas as suas massas atômicas (em parênteses).

[*Resposta*: 24,31 $g \cdot mol^{-1}$]

TESTE E.3B Calcule a massa molar do cobre. A composição de uma amostra natural é, tipicamente, 69,17% de cobre-63, cuja massa molar é 62,94 $g \cdot mol^{-1}$, e 30,83% de cobre-65, cuja massa molar é 64,93 $g \cdot mol^{-1}$.

Ao calcular as massas molares de compostos moleculares e iônicos, usamos as massas molares dos elementos presentes: *a massa molar de um composto é a soma das massas molares dos elementos que constituem a molécula ou a fórmula unitária*. É preciso, naturalmente, levar em conta o número de vezes cada átomo ou íon aparece na fórmula molecular ou na fórmula unitária do composto iônico. Assim, a massa molar do composto iônico $Al_2(SO_4)_3$ é

$$\begin{aligned} M_{Al_2(SO_4)_3} &= 2M_{Al} + 3M_S + 12M_O \\ &= 2(26,98\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 3(32,06\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 12(16,00\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ &= 342,14\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

TESTE E.4A Calcule a massa molar de (a) etanol, C_2H_5OH; (b) sulfato de cobre(II) penta-hidratado.

[*Resposta*: (a) 46,07 g·mol^{-1}; (b) 249,69 g·mol^{-1}]

TESTE E.4B Calcule a massa molar de (a) fenol, C_6H_5OH; (b) carbonato de sódio deca-hidratado.

Dois termos ainda muito usados na literatura química são *peso atômico* e *peso molecular.* O **peso atômico** de um elemento é o valor numérico de sua massa molar. Assim, o peso atômico do hidrogênio (massa molar 1,008 g·mol^{-1}) é 1,008 e o peso atômico do cloro (massa molar 35,45 g·mol^{-1}) é 35,45. Do mesmo modo, o **peso molecular** de um composto molecular ou **peso fórmula** de um composto iônico é o valor numérico de sua massa molar. O peso molecular da água (massa molar 18,02 g·mol^{-1}) é 18,02 e o peso fórmula do cloreto de sódio (massa molar 58,44 g·mol^{-1}) é 58,44. Esses dois termos estão tradicional e profundamente arraigados na literatura química, ainda que esses números não sejam "pesos". A massa de um objeto é uma medida da *quantidade de matéria* que ele contém, enquanto o peso de um objeto é uma medida do *efeito gravitacional* sobre ele. Massa e peso são proporcionais, mas não são idênticos. Um astronauta tem a mesma massa (contém a mesma quantidade de matéria) mas pesos diferentes na Terra e em Marte.

Para consultar a lista mais oficial e atualizada de pesos atômicos, abra o *link* IUPAC no *site* deste livro.

Por fim, é preciso ainda considerar que o "peso atômico" de um elemento permite uma boa estimativa do número de prótons e nêutrons do núcleo, porque cada um deles contribui com cerca de uma unidade de massa para o peso atômico. Assim, sabemos que o carbono, cujo peso atômico é 12,01, tem um total de 12 prótons e nêutrons. O peso atômico, entretanto, não é exatamente igual ao número de massa porque a massa de um núcleo não é exatamente igual à soma das massas dos prótons e nêutrons, e os pesos atômicos (isto é, as massas molares) são médias que levam em conta a composição isotópica de amostras típicas do elemento.

Uma vez calculada a massa molar de um composto, podemos aplicar a mesma técnica do Exemplo E.2 para determinar quantos mols de moléculas ou fórmulas unitárias existem em uma amostra de uma determinada massa.

TESTE E.5A Calcule o número de mols de moléculas em $2,3 \times 10^5$ kg de uréia, $OC(NH_2)_2$, usada em cremes faciais e, em escala maior, como fertilizante agrícola.

[*Resposta*: $3,8 \times 10^6$ mol]

TESTE E.5B Calcule o número de mols de fórmulas unitárias em 1,00 kg de cal hidratada (hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$), usada para ajustar a acidez dos solos.

A massa molar é importante quando queremos saber o número de átomos de uma amostra. Seria impossível contar 6×10^{23} átomos de um elemento, mas é muito fácil medir uma massa igual à massa molar do elemento em gramas. Cada amostra da Figura E.2 foi medida dessa maneira: cada amostra contém o mesmo número de átomos do elemento ($6,022 \times 10^{23}$), mas as massas variam porque as massas dos átomos são diferentes (Fig. E.4). A mesma regra se aplica a compostos. Por isso, se medimos 58,44 g de cloreto de sódio, obtemos uma amostra que contém 1,000 mol de fórmulas unitárias de NaCl (Fig. E.5).

Na prática, os químicos raramente tentam medir uma massa exata. Ao invés disso, eles estimam a massa necessária e separam uma quantidade aproximada. Eles medem, então, a massa da amostra com precisão e a convertem em mols (usando a Eq. 2, $n = m/M$) para determinar o número exato de mols que usaram.

EXEMPLO E.4 Amostra de exercício: Calcular a massa a partir do número de mols

Suponha que estamos preparando uma solução de permanganato de potássio, $KMnO_4$, para a qual são necessários 0,10 mol do composto (isto é, 0,10 mol $KMnO_4$). Quantos gramas do composto precisamos medir?

(a) Massas iguais

(b) Quantidades iguais

FIGURA E.4 (a) As duas amostras têm a mesma massa, mas como os átomos que estão à direita são mais leves do que os que estão à esquerda, a amostra da direita tem um número maior de átomos. (b) As duas amostras contêm o mesmo número de mols de átomos, mas como os átomos que estão à direita são mais leves que os que estão à esquerda, a massa da amostra da direita é a menor das duas. Quantidades iguais (mesmo número de mols) de átomos não correspondem necessariamente à mesma massa.

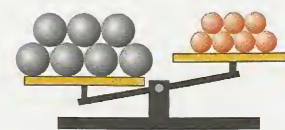



FIGURA E.5 Cada amostra contém 1 mol de fórmulas unitárias de um composto iônico. Da esquerda para a direita temos 58 g de cloreto de sódio (NaCl), 100 g de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), 278 g de sulfato de ferro(II) hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), e 78 g de peróxido de sódio (Na_2O_2).

SOLUÇÃO Para achar a massa de $KMnO_4$, m_{KMnO_4}, que corresponde a 0,10 mols do composto, sabemos que a massa molar do composto é 1,58 $g \cdot mol^{-1}$ e notamos que

$$\text{Como } m = nM, \qquad m_{KMnO_4} = (0{,}10 \text{ mol}) \times (158{,}04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 16 \text{ g}$$

Assim, é necessário medir cerca de 16 g de $KMnO_4$. Se, ao medirmos a amostra, encontrarmos a massa 14,87 g, podemos concluir que a quantidade, m_{KMnO_4}, que realmente medimos foi

$$\text{Como } n = \frac{m}{M}, \qquad n_{KMnO_4} = \frac{14{,}87 \text{ g}}{158{,}04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = \frac{14{,}87}{158{,}04} \text{ mol} = 0{,}09409 \text{ mol}$$

TESTE E.6A Que a massa de hidrogenossulfato de sódio anidro você deveria medir para obter cerca de 0,20 mol $NaHSO_4$?

[*Resposta*: cerca de 24 g]

TESTE E.6B Que massa de ácido acético você deveria pesar para obter 1,5 mol CH_3COOH?

Usa-se a massa molar de um composto, isto é, a massa por mol de suas moléculas ou fórmulas unitárias, para a conversão entre a massa de uma amostra e o número de moléculas ou fórmulas unitárias que ela contém.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Usar a constante de Avogadro para a conversão entre a quantidade, em mols, e o número de átomos, moléculas ou íons de uma amostra (Exemplos E.1 e E.2).
- ❑ 2 Calcular a massa molar de um elemento, dada sua composição isotópica (Exemplo E.3).
- ❑ 3 Calcular a massa molar de um composto, dada sua fórmula química.
- ❑ 4 Fazer a conversão entre a massa e a quantidade, em mols, usando a massa molar (Exemplo E.4).

EXERCÍCIOS

E.1 (a) A população aproximada de Terra é 6,0 bilhões de pessoas. Quantos mols de pessoas habitam a Terra? (b) Se todas as pessoas fossem contadores de ervilhas, quanto tempo levaria a população inteira do planeta para contar 1 mol de ervilhas à velocidade de uma ervilha por segundo, trabalhando 24 horas por dia, durante 365 dias por ano?

E.2 (a) Mil toneladas de areia (1.000 t, 1 t = 10^3 kg) contêm cerca de 1 trilhão (10^{12}) de grãos de areia. Quantas toneladas de areia são necessárias para formar um mol de grãos de areia? (b) Imaginando que o volume de um grão de areia é 1 mm^3 e que a área continental de um país como os Estados Unidos tem aproximadamente $9{,}22 \times 10^6$ km^2, qual seria a altura da pilha de areia sobre aquele país se sua área fosse inteiramente coberta com um mol de grãos de areia?

E.3 A indústria de energia nuclear extrai ^6Li mas não ^7Li das amostras naturais de lítio. Em conseqüência, a massa molar das amostras comerciais de lítio está aumentando. Hoje, as abundâncias dos dois isótopos são 7,42% e 92,58%, respectivamente. As massas de seus átomos são $9{,}988 \times 10^{-24}$ g e $1{,}165 \times 10^{-23}$ g. (a) Qual é a massa molar atual de uma amostra natural de lítio? (b) Qual será a massa molar quando a abundância de ^6Li for reduzida a 5,67%?

E.4 O metal cobre pode ser extraído de uma solução de sulfato de cobre(II) por eletrólise (como descrito no Capítulo 12). Se 29,50 g de sulfato de cobre(II) penta-hidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, são dissolvidos em 100 ml de água e todo cobre sofre eletrodeposição, que massa de cobre pode ser recuperada?

E.5 O sal de Epsom é o sulfato de magnésio hepta-hidratado. Escreva sua fórmula. (a) Quantos átomos de oxigênio existem em 5,15 g de sal de Epsom? (b) Quantas fórmulas unitárias do composto existem em 5,15 g? (c) Quantos mols de moléculas de água existem em 5,15 g de sal de Epsom?

E.6 Calcule a massa molar do enxofre em uma amostra natural com 95,0% de ^{32}S (massa molar 31,97 $g\cdot mol^{-1}$), 0,8% de ^{33}S (massa molar 32,97 $g\cdot mol^{-1}$) e 4,2% de ^{34}S (massa molar 33,97 $g\cdot mol^{-1}$).

E.7 A massa molar dos átomos de boro de uma amostra natural é 10,81 $g\cdot mol^{-1}$. Sabe-se que a amostra contém ^{10}B (massa molar 10,013 $g\cdot mol^{-1}$) e ^{11}B (massa molar 10,093 $g\cdot mol^{-1}$). Quais são as abundâncias percentuais dos dois isótopos?

E.8 Calcule a massa molar do gás nobre criptônio em uma amostra natural, que contém 0,3% de ^{78}Kr (massa molar 77,92 $g\cdot mol^{-1}$), 2,3% de ^{80}Kr (massa molar 79,91 $g\cdot mol^{-1}$), 11,6% de ^{82}Kr (massa molar 81,91 $g\cdot mol^{-1}$), 11,5% de ^{83}Kr (massa molar 82,92 $g\cdot mol^{-1}$), 56,9% de ^{84}Kr (massa molar 83,91 $g\cdot mol^{-1}$), 17,4% de ^{86}Kr (massa molar 85,91 $g\cdot mol^{-1}$).

E.9 Que amostra em cada dos seguintes pares contém maior número de mols de átomos? (a) 75 g de índio ou 80 g de telúrio; (b) 15,0 g P ou 15,0 g S; (c) $7,36 \times 10^{27}$ átomos Ru ou $7,36 \times 10^{27}$ átomos Fe.

E.10 Calcule a massa, em microgramas, de (a) $5,68 \times 10^{15}$ átomos Hg; (b) $7,924 \times 10^{-9}$ mol de átomos Hf; (c) 3,49 μmol Gd; (d) $6,29 \times 10^{24}$ átomos Sb.

E.11 Que massa de ródio contém (a) o mesmo número de átomos que existe em 57 g de nitrogênio; (b) 57 g de zircônio?

E.12 Determine a massa de cobre que tem o mesmo número de átomos que existe em (a) 7,35 mg de potássio; (b) 7,35 mg de ouro.

E.13 Calcule a quantidade (em mols) e o número de moléculas e fórmulas unitárias (ou átomos, se indicado) em (a) 10,0 g de alumina, Al_2O_3, (b) 25,92 mg de fluoreto de hidrogênio, HF; (c) 1,55 mg de peróxido de hidrogênio, H_2O_2; (d) 1,25 kg de glicose, $C_6H_{12}O_6$; (e) 4,37 g de nitrogênio como átomos N e como moléculas N_2.

E.14 Converta as seguintes massas em quantidades (em mols) e número de moléculas (ou átomos, se indicado). (a) 1,80 kg H_2O; (b) 49 kg de benzeno (C_6H_6); (c) 100,0 g de fósforo, como átomos P e como moléculas P_4; (d) 5,0 g CO_2; (e) 5,0 g NO_2.

E.15 Calcule a quantidade (em mols) de (a) íons Ag^+ em 2,00 g AgCl; (b) UO_3 em $6,00 \times 10^2$ g UO_3; (c) íons Cl^- em 4,19 mg $FeCl_3$; (d) H_2O em 1,00 g $AuCl_3\cdot 2H_2O$.

E.16 Calcule a quantidade (em mols) de (a) CN^- em 1,00 g KCN; (b) átomos H em $2,00 \times 10^2$ mg H_2O; (c) $CaCO_3$ em 5,00 kg $CaCO_3$; (d) H_2O em 5,00 g $La_2(SO_4)_3\cdot 9H_2O$.

E.17 (a) Determine o número de fórmulas unitárias em 0,750 mol KNO_3. (b) Qual é a massa (em miligramas) de $2,39 \times 10^{20}$ fórmulas unitárias de Ag_2SO_4? (c) Estime o número de fórmulas unitárias em 6,66 kg $NaHCO_2$, formato de sódio, que é usado em tinturaria e na impressão de tecidos.

E.18 (a) Quantas fórmulas unitárias de CaH_2 estão presentes em 5,294 g do composto? (b) Determine a massa de $6,25 \times 10^{24}$ fórmulas unitárias de $NaBF_4$, tetrafluoro-borato de sódio. (c) Calcule a quantidade (em mols) de $9,54 \times 10^{21}$ fórmulas unitárias de CeI_3, iodeto de cério(III), um sólido solúvel em água de cor amarelo brilhante.

E.19 (a) Calcule a massa, em gramas, de uma molécula de água. (b) Determine o número de moléculas de água em 1,00 kg do composto.

E.20 O octano, C_8H_{18}, é um exemplo típico das moléculas encontradas na gasolina. (a) Calcule a massa de uma molécula de octano. (b) Determine o número de moléculas C_8H_{18} em 1,00 ml C_8H_{18}, cuja massa é 0,82 g.

E.21 Um químico mediu 7,35 g de brometo de cobre(II) tetra-hidratado, $CuBr_2.4H_2O$. (a) Quantos mols de $CuBr_2\cdot 4H_2O$ foram medidos? (b) Quantos mols de íons Br^- estão presentes na amostra? (c) Quantas moléculas de água estão presentes na amostra? (d) Que fração da massa total da amostra é devida ao oxigênio?

E.22 Que massa de sulfato de cobre(II) restaria após a remoção de toda a água de $CuSO_4.5H_2O$?

E.23 Suponha que você comprou, por engano, 10. kg $NaHCO_3\cdot 10H_2O$ por US$ 72 em vez de 10. kg $NaHCO_3$ por US$ 80. (a) Que quantidade de água você comprou e quanto você pagou por litro? (A massa de 1 litro de água é 1 kg.) (b) Qual seria o preço justo pelo composto hidratado, considerando custo zero para a água?

E.24 Um químico quer extrair o ouro existente em 35,25 g de cloreto de ouro(III) di-hidratado, $AuCl_3\cdot 2H_2O$, por eletrólise de uma solução em água (essa técnica está descrita no Capítulo 12). Que massa de ouro poderia ser obtida da amostra?

E.25 O metal cobre reage com enxofre elementar em temperaturas elevadas para formar CuS sólido. (a) Quantos átomos S são necessários para completar a reação com 43,4 g de cobre? (b) Quantas moléculas de enxofre, S_8, são necessárias? (c) Que massa de enxofre é necessária para essa reação?

E.26 O clorofórmio é produzido industrialmente a partir do dicloro-etano ($C_2H_4Cl_2$). As moléculas de clorofórmio têm cinco átomos cada e o composto, em 20°C, tem densidade 1,492 $g\cdot cm^{-3}$. Sabendo que 0,250 mol de moléculas de clorofórmio ocupam 20,0 ml, que massa (em gramas) de dicloroetano contém o mesmo número de átomos de 25,5 g de clorofórmio?

E.27 A densidade do boro-hidreto de sódio é 1,074 $g\cdot cm^{-3}$. Se 3,93 g do composto contêm $2,50 \times 10^{23}$ átomos de hidrogênio, quantos mols de átomos H estão presentes em 28,0 cm3 de boro-hidreto de sódio?

E.28 O isótopo silício-28 foi proposto como um novo padrão para as massas molares dos elementos, porque ele pode ser preparado em elevado grau de pureza. A massa de um átomo de silício-28 é $4,64567 \times 10^{-23}$ g. Se silício-28 substituísse o carbono-12 como padrão para as massas molares, 1 mol seria definido como a quantidade de substância que contém o mesmo número de espécies que 28 g de silício-28. Nesse caso, qual seria (a) a massa molar do carbono-12; (b) a massa molar (média) do cloro?

E.29 Suponha que um elemento tem dois isótopos, um de massa m_1 e o outro de massa m_2, e que x é a percentagem do primeiro na amostra. Mostre em um gráfico como a massa média dos átomos varia quando x varia entre 0% e 100%.

E.30 Explore, agora, um método gráfico de expressar a massa média, quando três isótopos de massas m_1, m_2 e m_3 contribuem. Use o fato de que a soma das três distâncias mostradas no triângulo equilátero abaixo satisfazem a condição $x_1 + x_2 + x_3 = L$, em que L é o comprimento do lado do triângulo, para lançar em gráfico a massa média da amostra, quando sua composição varia em toda a faixa de possibilidades, sabendo-se que x_1, x_2 e x_3 representam a percentagem de cada isótopo.

$x_1 + x_2 + x_3 = L$

L, L, L, x_1, x_2, x_3

F DETERMINAÇÃO DAS FÓRMULAS QUÍMICAS

Muitas drogas novas são descobertas com o estudo das propriedades de compostos extraídos de plantas ou animais (Fig. F.1). Após a extração de um composto biologicamente ativo de um produto natural, os químicos precisam identificar sua estrutura molecular para que ele possa ser fabricado. A primeira etapa na identificação da estrutura é a determinação das fórmulas empírica e molecular do composto.

A **fórmula empírica** mostra o número relativo de átomos de cada elemento do composto.

Por exemplo, a fórmula empírica da glicose, CH_2O, nos diz que os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio estão na razão 1:2:1. Os elementos estão nessa proporção independentemente do tamanho da amostra. Depois da determinação da fórmula empírica, o próximo passo é determinar a fórmula molecular (Seção C): uma *fórmula molecular* nos dá o número *real* de átomos de cada elemento em uma molécula. A fórmula molecular da glicose, $C_6H_{12}O_6$, nos diz que cada molécula de glicose contém seis átomos de carbono, doze átomos de hidrogênio e seis átomos de oxigênio (**1**, que mostra uma das configurações comuns da molécula da glicose). Note que a fórmula empírica dá apenas as razões entre os átomos dos elementos. Por isso, compostos diferentes, com fórmula molecular diferente, podem ter a mesma fórmula empírica. Assim, o formaldeído CH_2O (o preservativo das soluções de formalina), o ácido acético, $C_2H_4O_2$ (o ácido do vinagre) e o ácido lático, $C_3H_6O_3$, o ácido do leite azedo, têm todos a mesma fórmula empírica (CH_2O) da glicose.

FIGURA F.1 O navio de pesquisa *Alpha Helix* é usado por químicos da Universidade de Illinois em Urbana-Champaign, nos Estados Unidos, para procurar organismos marinhos que contenham compostos de valor medicinal. Os compostos que têm atividade antifúngica ou antiviral são, então, submetidos a análises, como descrito nesta seção.

1 α-D-Glicose, $C_6H_{12}C_6$

F.1 Composição Percentual da Massa

Para determinar a fórmula empírica de um composto, começa-se por medir a massa de cada elemento presente na amostra. O resultado é usualmente apresentado na forma da **composição percentual da massa**, isto é, a massa de cada elemento expressa como uma percentagem da massa total:

$$\text{Porcentagem da massa do elemento} = \frac{\text{massa do elemento na amostra}}{\text{massa total da amostra}} \times 100\% \qquad (1)^*$$

Como a composição percentual da massa não depende do tamanho da amostra — na linguagem da Seção A, é uma propriedade intensiva — ela representa a composição de qualquer amostra da substância. A principal técnica de determinação da composição percentual da massa de compostos orgânicos desconhecidos é a análise por combustão. Os químicos mandam, com freqüência, amostra a um laboratório ou agência para a análise por combustão e recebem os resultados como composição percentual da massa (veja a Seção M).

TESTE F.1A Por séculos, os aborígenes australianos usaram folhas de eucalipto para aliviar gargantas irritadas e outras dores. O ingrediente ativo primário foi identificado e recebeu o nome de eucaliptol. A análise de uma amostra de eucaliptol de massa total 3,16 g deu sua composição como 2,46 g de carbono, 0,373 g de hidrogênio e 0,329 g de oxigênio. Determine as percentagens em massa de carbono, hidrogênio e oxigênio no eucaliptol.

[*Resposta*: 77,8% C, 11,8% H, 10,4% O]

TESTE F.1B O composto α-pineno, um anti-séptico natural encontrado na resina de pinheiros, tem sido usado desde tempos antigos por curandeiros da tribo Zuni. Uma amostra de 7,50 g de α-pineno contém 6,61 g de carbono e 0,89 g de hidrogênio. Quais são as percentagens em massa de carbono e hidrogênio no α-pineno?

Se a fórmula química de um composto já é conhecida, a composição percentual da massa pode ser obtida a partir da fórmula.

EXEMPLO F.1 Amostra de exercício: Percentagem em massa de um elemento em um composto

Suponha que estamos gerando hidrogênio a partir da água para usar como combustível e precisamos saber quanto hidrogênio uma dada massa de água pode fornecer. Qual é a percentagem em massa de hidrogênio na água?

SOLUÇÃO Para calcular a percentagem em massa de hidrogênio na água é suficiente determinar a massa de átomos H presentes em 1 mol de moléculas de água, observando que

existem 2 mols H em 1 mol H_2O, dividindo aquela massa pela massa de 1 mol H_2O e multiplicando por 100%:

$$\text{Percentagem em massa de H} = \frac{\text{massa total de moléculas H}}{\text{massa de moléculas } H_2O} \times 100\%$$

$$= \frac{(2\text{ mol}) \times (1{,}0079\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})}{(1\text{ mol}) \times (18{,}02\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})} \times 100\%$$

$$= 11{,}19\%$$

TESTE F.2A Calcule a percentagem em massa de Cl em NaCl.

[*Resposta*: 60,66%]

TESTE F.2B Calcule a percentagem em massa de Ag em $AgNO_3$.

A composição percentual da massa é obtida pelo cálculo da fração devida a cada elemento presente na massa total de um composto. O resultado é expresso em percentagem.

F.2 Determinação das Fórmulas Empíricas

Para converter a composição percentual da massa obtida em uma análise por combustão em uma fórmula empírica, é preciso calcular as quantidades relativas de cada tipo de átomo. O procedimento mais simples é o de imaginar que temos uma amostra de massa de 100 g exatos. Desse modo, a composição percentual de massa nos dá a massa em gramas de cada elemento. Podemos, então, usar a massa molar de cada elemento para converter essas massas em mols e, depois, encontrar o número relativo de mols de cada tipo de átomo.

Vamos usar esse procedimento para determinar a fórmula empírica da vitamina C, que foi identificada dessa maneira. Suponhamos que os resultados de laboratório mostraram que a amostra que fornecemos tinha 40,9% de carbono, 4,58% de hidrogênio e 54,5% de oxigênio. Considerando que a amostra tem 100 g exatos, convertemos a massa em quantidade de mols dividindo a percentagem de massa de cada elemento pela massa molar. A massa do carbono na amostra de 100 g de vitamina C é 40,9 g. Como a massa molar do carbono é 12,01 $g\cdot mol^{-1}$,

$$\text{Como } n = \frac{m}{M}, \quad n_C = \frac{40{,}9\text{ g}}{12{,}01\text{ g}\cdot(\text{mol C})^{-1}} = 3{,}41\text{ mol C}$$

Do mesmo modo, a partir dos percentuais de massa do hidrogênio e do oxigênio, temos

$$n_H = 4{,}54\text{ mol H} \quad \text{e} \quad n_O = 3{,}41\text{ mol O}$$

Segue-se que, em qualquer amostra de vitamina C, os átomos estão na razão

$$3{,}41\text{ C} : 4{,}54\text{ H} : 3{,}41\text{ O}$$

TESTE F.3A O ácido pirofosfórico tem a composição 2,27% H, 34,81% P e 62,93% O. Encontre as quantidades relativas de H, P e O no ácido pirofosfórico.

[*Resposta*: 100 g contém 2,25 mol H, 1,12 mol P e 3,93 mol O; 2,25 H:1,12 P:3,93 O]

TESTE F.3B Use a informação do Teste F.1A para encontrar as quantidades relativas de C, H e O presentes no eucaliptol.

Para obter a fórmula empírica da vitamina C, é preciso expressar as razões dos números de átomos usando os números inteiros mais simples. Primeiro, dividimos cada número pelo menor valor (3,41), o que dá a razão 1:1,33:1. As moléculas, entretanto, contêm somente números inteiros de átomos e um desses números não é um número inteiro. Então, é preciso multiplicar cada número por um fator de correção para transformá-los em números inteiros. Como 1,33 é 4/3 (dentro do erro experimental), multiplicamos os três números por 3 para obter 3,00:3,99:3,00 ou, aproximadamente, 3:4:3. Sabemos, agora, que a fórmula empírica da vitamina C é $C_3H_4O_3$.

Os valores calculados não são exatos, porque eles são obtidos a partir de dados experimentais, sujeitos a erros experimentais.

A fórmula empírica de um composto é determinada a partir da composição percentual da massa e da massa molar dos elementos presentes.

EXEMPLO F.2 Determinação da fórmula empírica a partir da composição percentual da massa

A composição percentual da massa de um composto que atua na coagulação do sangue é 76,71% C, 7,02% H e 16,27% N. Determine sua fórmula empírica.

ESTRATÉGIA Converta cada percentagem de massa no número de mols encontrados em 100 g exatos do composto, dividindo pela massa molar do elemento. Divida o número de mols de cada elemento pelo número menor. Se o resultado incluir números fracionários, multiplique-os por um fator de correção que dê o conjunto de menores números inteiros de mols. Como usual, o número de algarismos significativos dos dados determinam o número de algarismos significativos das quantidades calculadas.

SOLUÇÃO

Etapa 1 A massa de cada elemento, m_X, em 100 g exatos do composto é igual a sua percentagem de massa.

$m_C = 76{,}71$ g $\quad m_H = 7{,}02$ g $\quad m_N = 16{,}27$g

Etapa 2 Converta cada massa em uma quantidade, n_X, em mols usando a massa molar, M_X, do elemento, $n_X = m_X/M_X$.

$$n_C = \frac{76{,}71\text{ g}}{12{,}01\text{ g}\cdot(\text{mol C})^{-1}} = 6{,}387\text{ mol C}$$

$$n_H = \frac{7{,}02\text{ g}}{1{,}0079\text{ g}\cdot(\text{mol H})^{-1}} = 6{,}96\text{ mol H}$$

$$n_N = \frac{16{,}27\text{ g}}{14{,}01\text{ g}\cdot(\text{mol N})^{-1}} = 1{,}161\text{ mol N}$$

Etapa 3 Divida cada quantidade pela menor quantidade (1,161 mol).

$$\text{Carbono} \quad \frac{6{,}387\text{ mol}}{1{,}161\text{ mol}} = 5{,}501$$

$$\text{Hidrogênio} \quad \frac{6{,}96\text{ mol}}{1{,}161\text{ mol}} = 5{,}99$$

$$\text{Nitrogênio} \quad \frac{1{,}161\text{ mol}}{1{,}161\text{ mol}} = 1{,}000$$

Notando que 5,501 é aproximadamente igual a 11/2, multiplicamos todos os números por 2 para obter as razões 11,00:12,0:2,000. A fórmula empírica é, portanto, $C_{11}H_{12}N_2$.

TESTE F.4A Use a composição molar do eucaliptol calculada no Teste F.3B para determinar sua fórmula empírica.

[*Resposta:* $C_{10}H_{18}O$]

TESTE F.4B A composição percentual da massa do composto difluoreto de tionila é 18,59% O, 37,26% S e 44,15% F. Calcule sua fórmula empírica.

F.3 Determinação das Fórmulas Moleculares

Vimos que a fórmula empírica da vitamina C é $C_3H_4O_3$. Entretanto, ainda não sabemos quantos átomos de cada tipo existem na molécula. A fórmula empírica nos diz apenas que os átomos de C, H e O ocorrem na amostra na razão 3:4:3. A fórmula molecular poderia ser $C_3H_4O_3$, $C_6H_8O_6$, $C_9H_{12}O_9$, ou qualquer outro múltiplo inteiro da fórmula empírica.

Para encontrar a fórmula molecular de um composto, mais uma informação é necessária — sua massa molar. Tudo que temos de fazer, depois disso, é calcular quantas fórmulas unitárias são necessárias para atingir aquela massa. Um dos melhores meios de determinação da massa molar de um composto orgânico é o uso da espectrometria de massas. Vimos essa técnica aplicada a átomos na Seção B. Ela pode ser também aplicada a moléculas. Embora existam importantes diferenças nos detalhes, a técnica é essencialmente a mesma.

Mais detalhes sobre como a espectrometria de massas é usada na determinação das massas molares dos compostos podem ser encontrados na Técnica Principal 5, após o Capítulo 18.

A fórmula molecular de um composto é obtida determinando-se quantas fórmulas empíricas unitárias são necessárias para atingir a massa molar medida do composto.

EXEMPLO F.3 **Amostra de exercício: Determinação da fórmula molecular a partir da fórmula empírica**

A espectrometria de massas dá para a vitamina C a massa molar 176,12 $g \cdot mol^{-1}$. Sabendo que a fórmula empírica é $C_3H_4O_3$, qual é a fórmula molecular da vitamina C?

SOLUÇÃO A massa molar de uma fórmula unitária $C_3H_4O_3$ é

$$\text{Massa molar de } C_3H_4O_3 = 3 \times (12{,}01\ g \cdot mol^{-1}) + 4 \times (1{,}008\ g \cdot mol^{-1}) + 3 \times (16{,}00\ g \cdot mol^{-1}) = 88{,}06\ g \cdot mol^{-1}$$

Para encontrar o número de fórmulas unitárias $C_3H_4O_3$ necessárias para atingir a massa molar da vitamina C, dividimos a massa molar do composto pela massa molar da fórmula empírica unitária:

$$\frac{\text{Massa molar do composto}}{\text{Massa molar da fórmula unitária empírica}} = \frac{176{,}14\ g \cdot mol^{-1}}{88{,}06\ g \cdot mol^{-1}} = 2{,}000$$

Concluímos que a fórmula molecular da vitamina C é $2 \times (C_3H_4O_3)$, ou $C_6H_8O_6$.

TESTE F.5A A massa molar do estireno, usado na manufatura do plástico poliestireno, é 104 $g \cdot mol^{-1}$ e sua fórmula empírica é CH. Deduza sua fórmula molecular.

[*Resposta:* C_8H_8]

TESTE F.5B A massa molar do ácido oxálico, o ácido encontrado no ruibarbo, é 90,0 $g \cdot mol^{-1}$ e sua fórmula empírica é CHO_2. Qual é sua fórmula molecular?

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Calcular a percentagem de massa de um elemento em um composto a partir de uma fórmula (Exemplo F.1).
- ❑ 2 Calcular a fórmula empírica de um composto a partir de sua composição percentual de massa (Exemplo F.2).
- ❑ 3 Determinar a fórmula molecular de um composto a partir de sua fórmula empírica e sua massa molar (Exemplo F.3).

EXERCÍCIOS

F.1 Qual é a composição percentual da massa da L-carnitina, $C_7H_{15}NO_3$, um composto utilizado na dieta diária para reduzir a fadiga muscular?

F.2 Qual é a composição percentual da massa do aspartame, $C_{14}H_{18}N_2O_5$, um adoçante artificial vendido como NutraSweet?

F.3 Um metal M forma um óxido com a fórmula M_2O em que a percentagem de massa do metal é 88,8%. (a) Qual é a massa molar do metal? (b) Escreva o nome do composto.

F.4 Um metal M forma um óxido com a fórmula M_2O_3 em que a percentagem de massa do metal é 69,9%. (a) Qual é identidade do metal? (b) Escreva o nome do composto.

F.5 Determine as fórmulas químicas das análises seguintes. (a) A composição percentual de massa da criolita, um composto usado na produção de alumínio, é 32,79% Na, 13,02% Al e 54,19% F. (b) Um composto usado para gerar o gás O_2 no laboratório tem a composição percentual da massa 31,91% K e 28,93% Cl, o restante sendo oxigênio. (c) Um fertilizante tem a seguinte composição percentual da massa: 12,2% N; 5,26% H; 26,9% P; e 55,6% O.

F.6 Determine a fórmula empírica de cada um dos seguintes compostos a partir das composições em massa dadas. (a) Talco (usado na forma de pó) cuja composição em massa é 19,2 % Mg, 29,6% Si, 42,2% O e 9,0% H. (b) Sacarina, um agente adoçante, cuja composição em massa é 45,89% C; 2,75% H; 7,65% N; 26,20% O; e 17,50% S. (c) Ácido salicílico, que é usado na síntese da aspirina e tem a composição em massa 60,87% C; 4,38% H; e 34,75% O.

F.7 Em um experimento, 4,14 g de fósforo foi combinado com cloro para produzir 27,8 g de um composto sólido branco. Qual é a fórmula empírica do composto?

F.8 Um químico constatou que 4,69 g de enxofre combinados com flúor produz 15,81 g de um gás. Qual é a fórmula empírica do gás?

F.9 L-Dopa, uma droga usada no tratamento do mal de Parkinson, é feito de 54,82% C; 5,62% H; 7,10% N; e 32,46% O. Qual é a fórmula empírica do composto?

F.10 O ferro forma um composto chamado de ferroceno, de composição 64,56% C; 5,42% H; e 30,02% Fe. Qual é a fórmula empírica do composto?

F.11 O ósmio forma vários compostos com o monóxido de carbono. Um composto amarelo claro foi análisado e deu a seguinte composição elementar: 15,89% C; 21,18% O; 62,93% Os. (a) Qual é a fórmula empírica do composto? (b) A espectrometria de massas do composto deu a massa molar 907 $g \cdot mol^{-1}$ para a molécula. Qual é sua fórmula molecular?

F.12 O paclitaxel, extraído da conífera *Taxus brevifolia*, tem atividade antitumoral para o câncer de seio e de ovário. É vendido sob o nome comercial Taxol. A análise mostrou que sua composição percentual em massa é 66,11% C, 6,02% H e 1,64% N, o restante sendo oxigênio. Qual é a fórmula molecular do paclitaxel?

F.13 A cafeína, um estimulante do café e do chá, tem massa molar 194,19 $g \cdot mol^{-1}$ e a composição percentual da massa 49,48% C, 5,19% H, 28,85% N e 16,48% O. Qual é a fórmula molecular da cafeína?

F.14 O cacodilo, que tem um odor intolerável semelhante ao do alho e é usado na fabricação do ácido cacodílico, um herbicida para a cultura do algodão, tem composição percentual da massa 22,88% de C, 5,76% de H e 71,36% de As e massa molar 209,96 $g \cdot mol^{-1}$. Qual é a fórmula molecular do cacodilo?

F.15 Na determinação da composição de um composto desconhecido, admite-se um erro de ±0,5% nas análises elementares. Será que é possível determinar se uma amostra é glicose ($C_6H_{12}O_6$) ou sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)?

F.16 Em 1978, cientistas extraíram um composto com propriedades antitumorais e antivirais de animais marinhos no Mar do Caribe. Uma amostra de 1,78 mg do composto didemnina-A foi analisado e encontrada a seguinte composição: 1,11 mg C, 0,148 mg H, 0,159 mg N e 0,363 mg O. A massa molar da didemnina-C é 942 $g \cdot mol^{-1}$. Qual é sua fórmula molecular?

F.17 O CO_2 produzido pela combustão de hidrocarbonetos contribui para o aquecimento global. Coloque os seguintes combustíveis na ordem crescente da percentagem em massa do carbono: (a) eteno, C_2H_4; (b) propanol, C_3H_7OH; (c) heptano, C_7H_{16}.

F.18 A dolomita é um carbonato misto de cálcio e magnésio. O carbonato de cálcio e o carbonato de magnésio se decompõem por aquecimento para dar os óxidos de metal (CaO e MgO) e dióxido de carbono (CO_2). Se 4,84 g de um resíduo de MgO e CaO permanecem quando 9,66 g de dolomita é aquecido até decomposição completa, que percentagem em massa da amostra original era $MgCO_3$?

F.19 Uma mistura de $NaNO_3$ e Na_2SO_4 de massa 5,37 g contém 1,61 g de sódio. Qual é a percentagem em massa de $NaNO_3$ na mistura?

G MISTURAS E SOLUÇÕES

Os materiais não são feitos, em geral, nem de elementos puros nem de compostos puros; logo, não são "substâncias", no sentido técnico do termo (Seção A). Eles são **misturas** de substâncias mais simples. Assim, o ar, o sangue e a água do mar são misturas. Muitas ligas, que são misturas de metais, têm a composição ajustada para maior dureza e resistência à corrosão. Medicamentos, como os xaropes contra a tosse, são misturas de vários ingredientes, ajustados para conseguir um melhor efeito biológico. A mesma coisa pode ser dita em relação aos perfumes.

Os químicos precisam poder especificar a composição das misturas *quantitativamente*. Um químico pode, por exemplo, ter de monitorar um poluente, controlar uma dosagem ou transferir de um recipiente para outro uma quantidade conhecida de um soluto. Nesta seção, você vai estudar a "concentração molar" de uma substância em uma solução. A concentração molar é informalmente denominada "molaridade", termo que usaremos.

O nome formal é "quantidade de concentração de substância".

G.1 Classificação de Misturas

Um composto tem composição fixa, enquanto as misturas podem ter qualquer composição desejada. Existem sempre dois átomos H para cada átomo O em uma amostra de água, mas açúcar e areia, por exemplo, podem ser misturados em diferentes proporções. Como os componentes de uma mistura são meramente mesclados, eles retêm suas propriedades químicas na mistura. Por outro lado, um composto tem propriedades químicas que diferem das de seus componentes. A Tabela G.1 resume as diferenças entre misturas e compostos.

É possível reconhecer componentes diferentes de algumas misturas com a ajuda de um microscópio ou mesmo a olho nu (Fig. G.1). Essas colchas de retalhos de diferentes substâncias são chamadas de **misturas heterogêneas**. Muitas das rochas que formam a paisagem são misturas heterogêneas. O leite, que parece uma substância pura, é na verdade uma mistura heterogênea. Se usarmos um microscópio, poderemos ver os glóbulos da gordura do leite flutuando em um líquido que é principalmente água. O corpo humano é uma mistura heterogênea de milhares de compostos.

FIGURA G.1 Esta peça de granito é uma mistura heterogênea de várias substâncias.

TABELA G.1 Diferenças entre misturas e compostos

Mistura	Composto
Os componentes podem ser separados por técnicas físicas	Os componentes não podem ser separado por técnicas físicas
A composição é fixa	A composição é variável
As propriedades estão relacionadas com as de seus componentes	As propriedades não estão relacionadas com as de seus componentes

Em algumas misturas, as moléculas ou íons componentes estão tão bem dispersos que a composição é a mesma em toda a amostra, independentemente do seu tamanho. Essas misturas são chamadas de **misturas homogêneas** (Fig. G.2). O melado, por exemplo, é uma mistura homogênea de açúcar e água. As moléculas de açúcar estão tão bem misturadas com a água que não podem ser identificadas regiões ou partículas separadas. Mesmo com a ajuda de um microscópio, não é possível distinguir uma substância pura de uma mistura homogênea.

As misturas homogêneas são também chamadas de **soluções**. Muitos dos materiais à nossa volta são soluções. O guaraná é uma solução de água, principalmente, com açúcar, extratos de planta e vários aditivos. A água do mar filtrada é uma solução de sal (cloreto de sódio) e muitas outras substâncias em água. Quando usamos o termo *dissolver*, estamos nos referindo ao processo de produzir uma solução. O componente da solução que está em maior quantidade (água, nestes exemplos) é, em geral, chamado de **solvente** e as substâncias dissolvidas são chamadas de **solutos** (Fig. G.3). Entretanto, se quisermos destacar o papel de uma das substâncias em relação às outras, dizemos "dissolvidas em", o que permite identificar esta última substância como o solvente. Assim, no melaço o açúcar está presente em quantidade muito superior à da água, mas esta é considerada o solvente. Normalmente, o solvente determina o estado físico da solução (se sólido, líquido ou gás).

Ocorre **cristalização** quando o soluto se separa lentamente da solução na forma de cristais; por exemplo, por evaporação do solvente. Isso acontece, por exemplo, com os cristais de sal que se formam quando a água evapora na orla do Great Salt Lake, no estado de Utah, Estados Unidos. Na **precipitação**, o soluto se separa tão rapidamente da solução, que não há tempo para que se formem cristais simples. Ao invés disso, o soluto forma um pó fino a que chamamos **precipitado.** A precipitação é, muitas vezes, quase instantânea (Fig. G.4).

As bebidas e a água do mar são exemplos das vulgarmente chamadas **soluções aquosas**, soluções em que o solvente é a água. As soluções em água são muito comuns no nosso dia-a-dia e na rotina dos laboratórios e, por isso, a maior parte das soluções mencionadas neste texto são em água. **Soluções não-aquosas** são soluções em que o solvente não é água. Embora sejam menos comuns do que as soluções em água, elas têm importantes aplicações. Na "lavagem a seco", a gordura e a sujeira depositadas sobre os tecidos são dissolvidas em tetracloro-eteno, C_2Cl_4, um composto de carbono e cloro. Existem, também, **soluções sólidas**, nas quais o solvente é um sólido. Um exemplo é o bronze, que é uma solução de cobre em zinco. A atmosfera pode ser considerada uma solução gasosa gigantesca de gases, onde o componente predominante é o nitrogênio.

As misturas têm as propriedades de seus constituintes e nisso elas diferem dos compostos, conforme resumido na Tabela G.1. As misturas são classificadas como homogêneas ou heterogêneas. As soluções são misturas homogêneas.

(a)

(b)

(c)

FIGURA G.2 Três exemplos de misturas homogêneas. (a) O ar é uma mistura homogênea de vários gases, incluindo nitrogênio, oxigênio e argônio mostrados aqui. (b) O sal de cozinha dissolvido em água contém íons sódio e íons cloreto entre moléculas de água. (c) Muitas ligas são misturas homogêneas sólidas de dois ou mais metais. As expansões mostram que a mistura é uniforme em nível molecular.

G.2 Técnicas de Separação

Os produtos naturais, como as enzimas e as vitaminas, são quase sempre extraídos de misturas. Para analisar a composição de qualquer amostra que é supostamente uma mistura, é preciso separar seus componentes por métodos físicos e identificar cada substância presente (Fig. G.5). As técnicas físicas comuns de separação são a decantação, a filtração, a cromatografia e a destilação.

Uma das técnicas mais simples de separação, a **decantação**, aproveita a diferença de densidades. Um líquido flutua sobre outro líquido, ou está acima de um sólido, e pode ser decantado. A **filtração** usa as diferenças de solubilidade (a capacidade de se dissolver em um dado solvente). Agita-se a amostra com o solvente que, então, passa por uma malha fina, o filtro. O material solúvel da mistura se dissolve no líquido e passa pelo filtro, mas os componentes insolúveis ficam nele retidos. A técnica pode ser usada para separar açúcar de areia, porque o açúcar é solúvel em água e a areia não. A filtração costuma ser a primeira etapa do tratamento da água de uso doméstico. Uma técnica relacionada, que é uma das técnicas mais sensíveis de separação de misturas, é a **cromatografia**, que usa a capacidade diferente das substâncias de se **adsorver**, ou grudar-se, às superfícies (Fig. G.6). A cromatografia será discutida mais detalhadamente na Técnica Principal 4, após o Capítulo 8.

A **destilação** utiliza as diferenças de pontos de ebulição para separar as misturas. Na destilação, os componentes de uma mistura vaporizam-se em temperaturas diferentes e condensam-se em um tubo resfriado (Fig. G.7). A técnica pode ser usada para remover água (que ferve em 100°C no estado puro) do sal comum (cloreto de sódio), que só se funde em 801°C. O sal, portanto, permanece sólido quando a água evapora.

A separação de misturas aproveita as diferenças de propriedades físicas dos componentes. As técnicas baseadas nas diferenças físicas incluem a decantação, a filtração, a cromatografia e a destilação.

Soluto
Solvente
Solução
Soluto

FIGURA G.3 As soluções são misturas homogêneas em que uma substância, o solvente (aqui, a água), está usualmente em grande excesso. Uma substância dissolvida é chamada de soluto.

O primeiro equipamento de destilação, montado no primeiro século D.C., é atribuído a Maria, a Judia, uma alquimista que viveu no Oriente Médio.

FIGURA G.4 Ocorre precipitação quando uma substância insolúvel se forma. Aqui, iodeto de chumbo(II), PbI_2, que é um sólido insolúvel amarelo, precipita quando misturamos soluções de nitrato de chumbo(II), $Pb(NO_3)_2$, e iodeto de potássio, KI.

Lab Video Fig. G4 Formação de iodeto de chumbo
Media Link

Troca de estados
Gás
Líquido
Sólido
Matéria
Homogêneas (soluções)
Heterogêneas
Misturas
Técnicas físicas
Substâncias
Técnicas químicas
Compostos
Elementos

FIGURA G.5 A hierarquia dos materiais: a matéria é feita de misturas ou de substâncias. As substâncias são feitas de compostos ou de elementos. Técnicas físicas são usadas para separar as misturas em substâncias puras, e técnicas químicas são usadas para separar compostos em seus elementos.

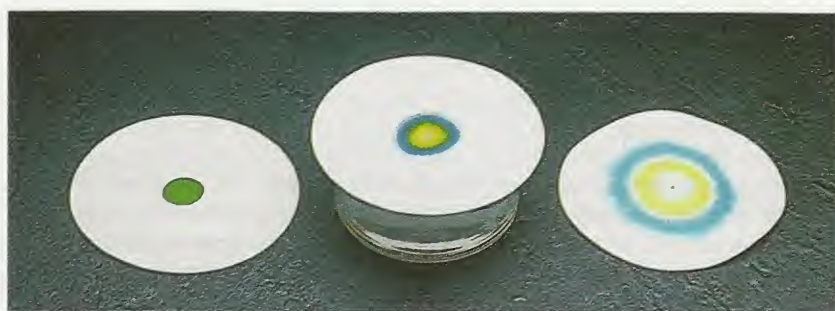
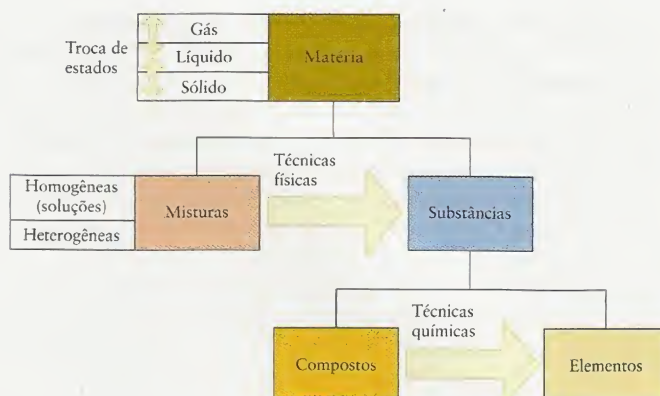
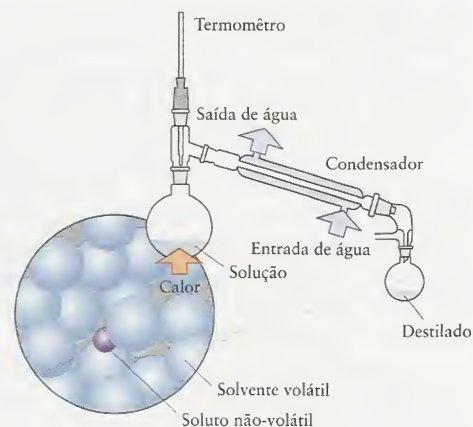



FIGURA G.6 Na cromatografia em papel, os componentes de uma mistura são separados ao serem arrastados pelo solvente ao longo do papel — o suporte. Uma forma primitiva dessa técnica é mostrada aqui. À esquerda, está um papel de filtro seco ao qual se adicionou uma gota de corante verde usado em alimentos. O solvente foi então gotejado no centro do papel de filtro. Os corantes azul e amarelo, que foram combinados para formar a cor verde, começam a se separar. O papel de filtro, à direita, foi seco após o solvente ter atingido as bordas, carregando os dois componentes do corante até distâncias diferentes. O suporte seco que mostra os componentes da mistura separados, é denominado cromatograma.

Termomêtro
Saída de água
Condensador
Entrada de água
Solução
Calor
Destilado
Solvente volátil
Soluto não-volátil

FIGURA G.7 A técnica de destilação, que é usada para separar um líquido de baixo ponto de ebulição de um sólido dissolvido ou de um líquido com ponto de ebulição muito mais alto. Quando a solução é aquecida, o líquido de baixo ponto de ebulição ferve, se condensa no tubo resfriado com água (o condensador) e é coletada como o destilado.

G.3 Molaridade

A **concentração molar**, *c*, de um soluto em uma solução, chamada usualmente de **molaridade** do soluto, é a quantidade moléculas do soluto ou fórmulas unitárias (em mols) dividida pelo volume da solução (em litros).

$$\text{Molaridade} = \frac{\text{quantidade de soluto}}{\text{volume da solução}} \quad \text{ou} \quad c = \frac{\overset{\text{mol}}{n}}{\underset{\text{L}}{V}} \qquad (1)^*$$

As unidades de molaridade são mols por litro ($mol{\cdot}L^{-1}$), usualmente representado por M:

$$1\ \text{M} = 1\ mol{\cdot}L^{-1}$$

O símbolo M é lido como "molar". Note que 1 $mol{\cdot}L^{-1}$ representa o mesmo que 1$mmol{\cdot}mL^{-1}$. Os químicos que trabalham com concentrações muito baixas de solutos também utilizam milimols por litro ($mmol{\cdot}L^{-1}$) e micromols por litro ($\mu mol{\cdot}L^{-1}$).

EXEMPLO G.1 Amostra de exercício: Cálculo da molaridade de uma solução

Suponha que dissolvemos 10,0 g de açúcar de cana em água até completar 200 ml de solução, o que poderíamos ter feito (com menos precisão) se quiséssemos preparar uma limonada. O açúcar da cana é a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), que tem massa molar 342 $g{\cdot}mol^{-1}$. Qual é a molaridade das moléculas de sacarose na solução?

SOLUÇÃO Da Eq. 1, temos que a molaridade do soluto na solução é

$$c = \frac{\overbrace{(10{,}0\ g)/(342\ g{\cdot}mol^{-1})}^{n=m/M}}{\underbrace{0{,}200\ L}_{V}} = \frac{10{,}0\ g}{(342\ g{\cdot}mol^{-1}) \times (0{,}200\ L)} = 0{,}146\ mol{\cdot}L^{-1}$$

Relatamos essa molaridade como 0,146 M de $C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$. O símbolo (aq) indica que o solvente é água. Se tivéssemos dissolvido 20,0 g de açúcar de cana e não 10,0 g no mesmo volume de solução, o açúcar seria duas vezes mais concentrado: sua molaridade seria 0,292 M $C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$.

TESTE G.1A Qual é a molaridade do cloreto de sódio em uma solução preparada pela dissolução de 12,0 g em água, até completar 250 ml de solução?

[*Resposta*: 0,821 M NaCl(aq)]

TESTE G.1B Qual é a molaridade do sulfato de sódio em uma solução preparada pela dissolução de 15,5 g em água, até completar 350 ml de solução?

Note que a molaridade é definida em termos do volume da *solução* e não do volume do solvente usado para preparar a solução. O modo usual de preparar uma solução de uma dada molaridade de uma substância sólida em água é transferir uma massa conhecida do sólido para um balão volumétrico, acrescentar um pouco de água para dissolvê-lo, encher o balão com água até a marca e, então, agitar o balão invertendo o frasco repetidamente (Fig. G.8).

Para usar a molaridade de uma solução e calcular a quantidade de soluto em um dado volume de solução, nós usamos a Eq. 1 rearranjada na forma

$$\overbrace{n}^{mol} = \overbrace{c}^{mol{\cdot}L^{-1}} \times \overbrace{V}^{L} \qquad (2)$$

FIGURA G.8 Etapas da preparação de uma solução de molaridade conhecida. Uma massa conhecida do soluto é colocada em um balão volumétrico (à esquerda). Adiciona-se um pouco de água (ao centro) para dissolvê-lo. Por fim, adiciona-se água até a marca (à direita). A parte inferior do menisco da solução (a parte curva da superfície do líquido) deve estar no nível da marca.

em que c é a molaridade, V é o volume e n é a quantidade. Como podemos converter mols em massa usando a massa molar do soluto, podemos usar essa fórmula também para calcular a massa do soluto presente na solução e, então, estimar a massa de soluto necessária para preparar uma solução de uma dada concentração.

EXEMPLO G.2 **Amostra de exercício: Determinação da massa de soluto necessária para atingir uma dada concentração**

Suponha que nos pediram para preparar 250 ml de uma solução aproximadamente 0,0380 M $CuSO_4(aq)$ e só dispomos de sulfato de cobre(II) penta-hidratado, $CuSO_4 \cdot H_2O$. Que massa do sólido precisaremos usar?

SOLUÇÃO Precisamos conhecer a quantidade necessária de $CuSO_4$ a ser usada para preparar 250 ml (0,250 l) da solução:

$$\text{De } n = cV, \quad n_{CuSO_4} = (0{,}0380 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (0{,}250 \text{ L}) = 0{,}0380 \times 0{,}250 \text{ mol}$$

Como 1 mol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ contém 1 mol $CuSO_4$, é necessário preparar

$$n_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = n_{CuSO_4} = 0{,}0380 \times 0{,}250 \text{ mol}$$

Como a massa do sulfato de cobre(II) penta-hidratado é 249,6 $g \cdot mol^{-1}$, essa quantidade do composto penta-hidratado corresponde à seguinte massa, $m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$:

$$\text{De } m = nM, \quad m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = (0{,}0380 \times 0{,}250 \text{ mol}) \times (249{,}6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 2{,}37 \text{ g}$$

Concluímos que deveríamos medir cerca de 2,37 de sulfato de cobre penta-hidratado. Na prática, poderíamos ter exagerado um pouco e medir 2,403 g. Neste caso, a molaridade teria sido 0,0385 M $CuSO_4(aq)$.

TESTE G.2A Calcule a massa de glicose necessária para preparar 150. ml de uma solução 0,442 M $C_6H_{12}O_6(aq)$.

[*Resposta*: 11,9 g]

TESTE G.2B Calcule a massa de ácido oxálico necessária para preparar 50,00 ml de uma solução 0,125 ml $C_2H_2O_4(aq)$?

A molaridade também é usada para calcular o volume de solução, V, que contém uma determinada quantidade de soluto. Para esse tipo de cálculo, nós rearranjamos a Eq. 1 para

$$\overbrace{V}^{\text{L}} = \frac{\overbrace{n}^{\text{mol}}}{\underbrace{c}_{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}} \qquad (3)$$

e, então, substituímos os dados.

EXEMPLO G.3 **Amostra de exercício: Cálculo do volume de uma solução que contém uma dada quantidade de soluto**

Suponha que queremos preparar uma solução 0,760 mmol CH_3COOH, ácido acético, um ácido encontrado no vinagre e muito usado no laboratório, e dispomos de uma solução 0,0380 M $CH_3COOH(aq)$. Que volume dessa solução teríamos de usar?

SOLUÇÃO Para encontrar o volume correto de solução, V, substituímos os dados de n e c na Eq. 3:

$$\text{De } V = \frac{n}{c}, \quad V = \frac{0{,}760 \times 10^{-3} \text{mol}}{0{,}0380 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 2{,}00 \times 10^{-2} \text{L}$$

Temos, então, de transferir 20,0 ml da solução de ácido acético para um frasco, com o auxílio de uma bureta ou uma pipeta (Fig. G.9). O frasco conterá 0,760 mmol CH_3COOH.

FIGURA G.9 As buretas são calibradas para que o volume liberado possa ser medido.

TESTE G.3A Que volume de uma solução $1,25 \times 10^{-3}$ M $C_6H_{12}O_6(aq)$ contém $1,44 \times 10^{-6}$ mol de moléculas de glicose?

[*Resposta*: 1,15 ml]

TESTE G.3B Que volume de uma solução 0,358 M HCl(aq) contém 2,55 mmol HCl?

A molaridade de um soluto em uma solução é o número de mols do soluto dividido pelo volume da solução em litros.

G.4 Diluição

Uma prática comum em química para economizar espaço é armazenar uma solução na forma concentrada chamada **solução estoque** e, então, **diluí-la**, isto é, reduzir a concentração até a desejada. Os químicos usam soluções e técnicas como a diluição sempre que eles precisam ter um controle muito preciso sobre as quantidades das substâncias que estão manuseando, mesmo quando elas são muito pequenas. Por exemplo, pipetar 25,0 ml de uma solução $1,50 \times 10^{-3}$ M NaOH(aq) corresponde a transferir 37,5 µmol de NaOH, isto é, somente 1,50 mg do composto. Uma massa tão pequena seria muito difícil de medir acuradamente.

Para diluir uma solução estoque até a concentração desejada, primeiro usamos uma pipeta para transferir o volume apropriado da solução para um **balão volumétrico**, um balão aferido para conter um volume previamente especificado. Então, adicionamos solvente suficiente para levar o volume da solução até o valor final. Caixa de Ferramentas G.1 mostra como calcular o volume inicial correto da solução estoque.

EXEMPLO G.4 Amostra de exercício: Cálculo do volume de solução estoque a diluir

Precisamos preparar 250 ml de uma solução $1,50 \times 10^{-3}$ M de NaOH(aq) a partir de uma solução estoque de concentração 0,038 M. Que volume de solução estoque devemos usar?

SOLUÇÃO Vamos seguir a Caixa de Ferramentas G.1

Etapa 1 De $n = c_{final}V_{final}$

$$n = (1,50 \times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (0,0250\ \text{L}) = (1,50 \times 10^{-3} \times 0,0250)\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Etapa 2 De $V_{inicial} = \dfrac{c_{final}V_{final}}{c_{inicial}}$

$$V_{inicial} = \frac{(1,50 \times 10^{-3} \times 0,250)\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})}{0,0380\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 9,87 \times 10^{-3}\ \text{L}$$

CAIXA DE FERRAMENTAS G.1

COMO CALCULAR O VOLUME DE UMA SOLUÇÃO ESTOQUE NECESSÁRIA PARA PREPARAR UMA SOLUÇÃO DE DETERMINADA CONCENTRAÇÃO

BASE CONCEITUAL

Este procedimento baseia-se em uma idéia simples: a adição de solvente a um dado volume de solução, não altera o número de mols do soluto (Fig. G.10). Após a diluição, a mesma quantidade de soluto ocupa um volume maior de solução.

PROCEDIMENTO

O procedimento envolve duas etapas:

Etapa 1 Calcule a quantidade de soluto, n, na solução diluída final, de volume V_{final}. (Essa é a quantidade de soluto que deve ser transferida para o balão volumétrico.)

$$n = c_{final}V_{final}$$

Etapa 2 Calcule o volume da solução estoque inicial, $V_{inicial}$, de molaridade $c_{inicial}$ que contém essa quantidade de soluto.

$$V_{inicial} = \frac{n}{c_{inicial}}$$

Como a quantidade de soluto, n, é a mesma nas duas expressões, podemos combiná-las em

$$V_{inicial} = \frac{c_{final}V_{final}}{c_{inicial}} \qquad (4a)^*$$

ou na forma rearranjada, mais fácil de lembrar

$$c_{inicial}V_{inicial} = c_{final}V_{final} \qquad (4b)^*$$

Na equação 4b, a quantidade de soluto na solução final (o produto, à direita) é igual à da solução inicial (o produto, à esquerda) $n_{final} = n_{inicial}$.

O procedimento está ilustrado no Exemplo G.4.

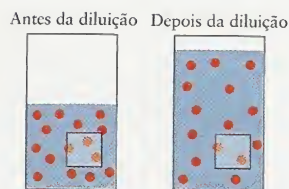



FIGURA G.10 Quando uma solução é diluída, o mesmo número de moléculas do soluto ocupa um volume maior. Assim, o mesmo volume (como mostrado pelo quadrado) contém menos moléculas na solução diluída do que na solução concentrada.

Concluímos que devemos medir 9,87 ml da solução original, colocá-la em um balão volumétrico de 250 ml (com a ajuda de uma bureta) e adicionar água até a marca (Fig. G.11).

TESTE G.4A Calcule o volume de 0,0155 M HCl(aq) que deve ser usado para preparar 100 ml de uma solução de $5,23 \times 10^{-4}$ M HCl(aq).

[*Resposta*: 3,37 ml]

TESTE G.4B Calcule o volume de 0,152 M $C_6H_{12}O_6$(aq) que deve ser usado para preparar 25,00 ml de uma solução de $1,59 \times 10^{-5}$ M $C_6H_{12}O_6$ (aq).

Quando um volume pequeno de uma solução é diluído até um volume maior, o número total de mols de soluto na solução não muda, mas a concentração do soluto diminui.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Distinguir misturas homogêneas e heterogêneas e descrever métodos de separação (Seções G.1 e G.2).
- ❑ 2 Calcular a molaridade de um soluto em uma solução, o volume da solução e a massa do soluto, dadas as outras duas quantidades. Exemplos G.1 a G.3.
- ❑ 3 Determinar o volume de solução estoque necessário para preparar uma solução diluída de dada molaridade, Caixa de Ferramentas G.1 e Exemplo G.4.

EXERCÍCIOS

G.1 Que propriedades físicas são usadas para a separação dos componentes de uma mistura por (a) filtração; (b) cromatografia; (c) destilação?

G.2 A purificação da água, em que a água impura passa a potável, pode ser feita por diversos métodos. Na base da informação desta seção, sugira um processo físico para converter água do mar em água pura.

G.3 Identifique as misturas seguintes como homogêneas ou heterogêneas e sugira uma técnica para separar seus componentes: (a) álcool e água; (b) giz e sal de cozinha; (c) água salgada.

G.4 Identifique as misturas seguintes como homogêneas ou heterogêneas e sugira uma técnica para separar seus componentes: (a) gasolina e óleo de motor; (b) água carbonatada; (c) carvão e açúcar.

G.5 Um químico que estuda as propriedades de emulsões fotográficas precisa preparar 500,00 ml de 0,179 M $AgNO_3$ (aq). Que massa de nitrato de prata precisa ser colocada em um balão volumétrico de 500,00 ml, dissolvida e diluída com água até a marca?

G.6 (a) Um químico preparou uma solução dissolvendo 2,345 g de $NaNO_3$ em água suficiente para preparar 200,0 ml de solução. Que concentração molar do nitrato de sódio deveria ser escrita no rótulo? (b) Se o químico cometeu um engano e usou um balão volumétrico de 250,0 ml ao invés do balão de 200,0 ml da parte (a), que concentração molar de nitrato de sódio ele efetivamente preparou?

G.7 Um estudante preparou uma solução de carbonato de sódio colocando 2,111 g de sólido em um balão volumétrico de 250,0 ml e adicionando água até a marca. Parte da solução foi transferida para uma bureta. Que volume de solução o estudante deveria transferir a um segundo balão para obter (a) 2,15 mmol de Na^+; (b) 4,98 mmol de CO_3^{2-}; (c) 50,0 mg de Na_2CO_3?

G.8 Um estudante, que estava investigando as propriedades de soluções que contêm íons carbonato, preparou uma solução contendo 7,112 g de Na_2CO_3 em um balão volumétrico de 250,0 mL. Parte da solução foi transferida para uma bureta. Que volume de solução deveria ser liberado da bureta para obter (a) 5,112 mmol de Na_2CO_3; (b) 3,451 mmol de CO_3^{2-}?

G.9 Explique como você prepararia uma solução 0,010 M $KMnO_4$(aq) a partir de (a) $KMnO_4$ sólido; (b) 0,050 M $KMnO_4$(aq).

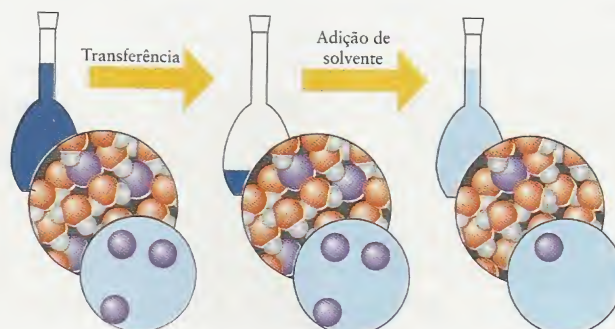



FIGURA G.11 Etapas envolvidas na diluição. Uma pequena amostra da solução original é transferida para um balão volumétrico e, então, o solvente é adicionado até atingir a marca.

G.10 (a) Uma amostra de 12,56 ml de 1,345 M K_2SO_4(aq) é diluída a 250,0 ml. Qual é a concentração molar de K_2SO_4 na solução diluída? (b) Uma amostra de 25,00 ml de 0,366 M HCl(aq) é retirada de uma garrafa de reagente com uma pipeta. A amostra é transferida para um balão volumétrico de 125,00 ml e diluída com água até a marca. Qual é a concentração molar da solução de ácido clorídrico diluída?

G.11 (a) Que volume de uma solução 0,778 M Na_2CO_3(aq) deveria ser diluído até 150 ml com água para reduzir sua concentração a 0,0234 M Na_2CO_3(aq)? (b) Um experimento necessita de 60,0 ml de 0,50 M NaOH(aq). O técnico do laboratório só encontrou um frasco de reagente 2,5 M NaOH(aq). Como se poderia preparar a solução 0,50 M NaOH(aq)?

G.12 Um químico dissolveu 0,094 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ em água e diluiu a solução até a marca em um balão volumétrico de 500,0 ml. Uma amostra de 2,00 ml dessa solução foi transferida para outro balão volumétrico de 500,0 ml e diluída. (a) Qual é a molaridade do $CuSO_4$ na solução final? (b) Para preparar essa solução diretamente, que massa de $CuSO_4.5H_2O$ seria necessário medir?

G.13 (a) Determine a massa de sulfato de cobre(II) anidro que deve ser usada na preparação de 250 ml de uma solução 0,20 M $CuSO_4$(aq). (b) Determine a massa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ que tem de ser usada para preparar 250 ml de uma solução 0,20 M $CuSO_4$(aq).

G.14 Uma solução de amônia foi adquirida para um almoxarifado. Sua molaridade é 15,0 $mol \cdot L^{-1}$. (a) Determine o volume de 15,0 M NH_3(aq) que deve ser diluído até 500 ml para preparar uma solução 1,25 M NH_3(aq). (b) Um experimento tem de usar 0,32 M NH_3(aq). O técnico do almoxarifado estima que serão necessários 15,0 l da base. Que volume de 15,0 M NH_3(aq) deve ser usado na preparação?

G.15 Um estudante preparou uma solução colocando 0,376 g de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ e 0,129 g de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ em um frasco volumétrico de 250,0 ml. Uma pequena quantidade de água destilada foi adicionada e o frasco foi agitado com cuidado, de modo a fazer dissolver os compostos. Após a dissolução, a solução foi diluída até a marca. (a) Qual é a concentração molar de íons cloreto na solução final? Qual é a concentração molar de íons Ni^{2+} na solução final?

G.16 Para preparar uma solução muito diluída, é aconselhável executar uma série de diluições de uma solução preparada de um reagente, ao invés de pesar uma massa muito pequena ou medir um volume muito pequeno da solução estoque. Uma solução foi preparada por transferência de 0,661 g de $K_2Cr_2O_7$ para um balão volumétrico de 250,0 ml e diluída com água até a marca. Uma amostra de 1,000 ml dessa nova solução foi transferida para um balão volumétrico de 500 ml e diluída com água até a marca. Depois, 10,0 ml dessa última solução foram transferidos para um balão de 250 ml e diluídos com água até a marca. (a) Qual é a concentração de $K_2Cr_2O_7$ nessa solução final? (b) Qual é a massa de $K_2Cr_2O_7$ nessa solução final? (A resposta a esta última questão dá a quantidade que deveria ter sido medida se a solução final tivesse sido preparada diretamente).

G.17 Que massa (em gramas) do soluto anidro é necessária para preparar cada uma das seguintes soluções? (a) 1,00 l de 0,125 M K_2SO_4(aq); (b) 375 ml de 0,015 M NaF(aq); (c) 500 ml de 0,35 M $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq).

G.18 Descreva a preparação de cada uma das seguintes soluções, começando com o soluto anidro e água. Use o balão volumétrico indicado: (a) 75,0 ml de 5,0 M NaOH(aq); (b) 5,0 l de 0,21 M $BaCl_2$; (c) 300 ml de 0,0340 M $AgNO_3$(aq).

G.19 Os adeptos do ramo da medicina alternativa conhecida como homeopatia afirmam que soluções muito diluídas de certas substâncias têm efeito terapêutico. Para explorar essa questão, suponha que você preparou uma solução supostamente ativa, X, com molaridade 0,10 $mol \cdot L^{-1}$. Dilua 10 ml dessa solução dobrando o volume, dobrando novamente, e assim por diante, 99 vezes. Quantas moléculas de X estarão presentes em 10. ml da solução final? Comente os possíveis efeitos terapêuticos da solução.

G.20 Volte ao Exercício G.19. Quantas diluições, por dez vezes, da solução original seriam necessárias para que reste uma molécula de X em 10 ml de solução?

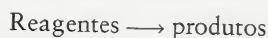
G.21 O ácido clorídrico concentrado contém 37,50% HCl em massa e tem densidade 1,205 $g \cdot cm^{-3}$. Que volume (em mililitros) de ácido clorídrico concentrado deve ser usado para preparar 10,0 l de 0,7436 M HCl(aq)?

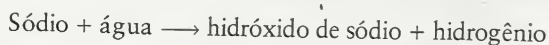
H EQUAÇÕES QUÍMICAS

Uma **reação química** é o *processo* da mudança química, isto é, a conversão de uma ou mais substâncias em outras substâncias. Os materiais iniciais são chamados de **reagentes**. As substâncias formadas são chamadas de **produtos**. Os produtos químicos mantidos no laboratório são também chamados de **reagentes**. Veremos, nesta seção, como usar a linguagem simbólica da química para descrever as reações químicas.

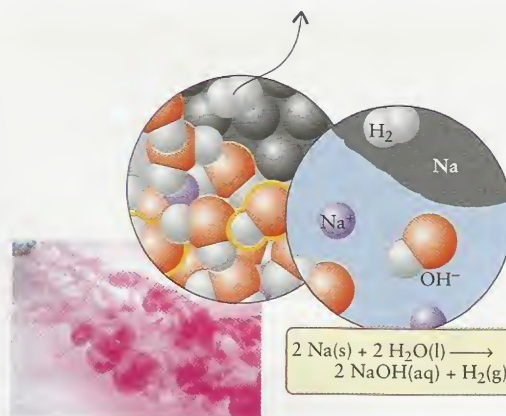
H.1 Representação das Reações Químicas

Uma reação química é representada por uma flecha:

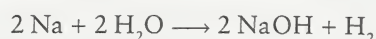
Reagentes ⟶ produtos

Sódio, por exemplo, é um metal mole e brilhante, que reage vigorosamente com água. Quando uma pequena quantidade do metal sódio é colocada em um recipiente com água, ocorre uma reação violenta, com formação rápida de gás hidrogênio e de hidróxido de sódio que permanece em solução (Fig. H.1). Poderíamos descrever essa reação em palavras:

Sódio + água ⟶ hidróxido de sódio + hidrogênio

Podemos resumir essa declaração usando fórmulas químicas

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$$

FIGURA H.1 Quando uma quantidade pequena de sódio é colocada na água, ocorre uma reação vigorosa. Formam-se o gás hidrogênio e hidróxido de sódio, e o calor liberado é suficientemente grande para fundir o sódio em uma esfera. A cor rósea é devido à presença de um corante que muda de cor na presença de hidróxido de sódio. A equação química mostra que dois átomos de sódio dão origem a dois íons sódio e que duas moléculas de água dão origem a uma molécula de hidrogênio (que escapa como gás) e dois íons hidróxido. Existe um rearranjo dos parceiros, sem criação ou destruição de átomos. As moléculas de água que não reagiram não foram incluídas na expansão à direita.

Esse tipo de expressão é chamado de **equação esqueleto**, porque mostra o essencial da reação (as identidades dos reagentes e dos produtos) em termos de fórmulas químicas. Uma equação esqueleto é um resumo *qualitativo* de uma reação química.

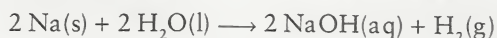
Para resumir as reações *quantitativamente*, é preciso reconhecer que os átomos não são criados nem destruídos em uma reação química: eles simplesmente mudam de parceiros (Fig. H.2). A principal evidência para essa conclusão é que não há mudança na massa total quando uma reação ocorre em um recipiente selado. A observação de que a massa total é constante durante uma reação química é chamada de **lei de conservação das massas**. Como os átomos não são criados nem destruídos, os químicos olham cada símbolo químico dos elementos como representando um átomo do elemento e multiplicam as fórmulas por fatores para mostrar que existe o mesmo número de átomos de cada elemento nos dois lados da flecha. Diz-se que a expressão resultante está **balanceada**, e ela é chamada de **equação química**. Assim, existem dois átomos H no lado esquerdo da equação esqueleto acima, porém, três átomos H no lado direito. Por isso, a expressão é reescrita como

$$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2$$

Agora, existem quatro átomos H, dois átomos Na e 2 átomos O em cada lado da equação, de acordo, portanto, com a lei de conservação das massas. Os números que multiplicam *todas* as fórmulas químicas de uma equação química (por exemplo, o 2 que multiplica H_2O) são chamados de **coeficientes estequiométricos** das substâncias. Um coeficiente 1 (como para H_2) não é escrito explicitamente.

Uma equação química também mostra o estado físico de cada reagente e produto através de um **símbolo de estado**:

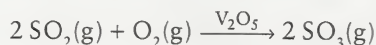
(s): sólido (l): líquido (g): gás (aq): solução em água

Para a reação entre o sódio e a água, a equação química balanceada e completa é, portanto,

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$$

Usamos uma letra grega Δ (delta) sobre a flecha quando queremos mostrar que uma reação requer alta temperatura. Por exemplo, a conversão de calcário em cal, ocorre em 800°C, e podemos escrever

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Algumas vezes, um **catalisador**, uma substância que acelera uma reação sem ser consumido, é adicionado. Assim, o pentóxido de vanádio, V_2O_5, é um catalisador usado em uma etapa do processo industrial de produção de ácido sulfúrico. A presença de um catalisador é indicada escrevendo-se a fórmula do catalisador sobre a flecha da reação:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2\,SO_3(g)$$

Chegamos, agora, a uma interpretação importante de uma equação química. Primeiro, observamos que a equação da reação do sódio com a água nos diz que:

- Quando quaisquer 2 *átomos* de sódio reagem com 2 *moléculas* de água, eles produzem 2 *fórmulas unitárias* de hidróxido de sódio e 1 *molécula* de hidrogênio.

Ao multiplicarmos pelo número de Avogadro (Seção E), concluímos que:

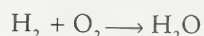
- Quando 2 *mols* de átomos Na reagem com 2 *mols* de moléculas H_2O, eles produzem 2 *mols* de fórmulas unitárias NaOH e 1 *mol* de moléculas H_2.

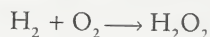
Em outras palavras, os coeficientes estequiométricos que multiplicam as fórmulas químicas em qualquer equação química balanceada nos dá o número relativo de mols de cada substância que reage ou é produzida em uma reação.

Uma equação química balanceada simboliza as mudanças qualitativa e quantitativa que ocorrem em uma reação química. Os coeficientes estequiométricos mostram os números relativos de mols dos reagentes e produtos que tomam parte na reação.

H.2 Balanceamento das Equações Químicas

Em alguns casos, os coeficientes estequiométricos necessários para balancear uma equação são fáceis de determinar. Como exemplo, vamos considerar a reação de combinação dos gases hidrogênio e oxigênio para formar água. Começamos pelo resumo das informações qualitativas na forma de uma equação esqueleto:

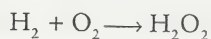
$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \triangle$$

Usamos o sinal internacional de *Perigo!* ⚠ para alertar que a equação esqueleto não está balanceada. Em seguida, balanceamos os átomos de hidrogênio e oxigênio:

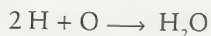
$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2$$

Existem quatro átomos H e dois átomos O de cada lado da flecha. Neste estágio, inserimos os símbolos de estado:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

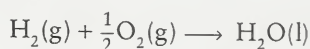
A Figura H.2 ilustra a reação em nível molecular.

Uma equação nunca deve ser balanceada mudando-se os subscritos das fórmulas químicas. Uma mudança dessas sugere que substâncias diferentes participam da reação. Por exemplo, a mudança de H_2O para H_2O_2 na equação esqueleto

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2$$

certamente resulta em uma equação balanceada. Entretanto, ela descreve agora uma equação diferente — a formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a partir de seus elementos. Também não se deve escrever

$$2\,H + O \longrightarrow H_2O$$

Embora essa equação esteja balanceada, ela descreve a reação entre átomos de hidrogênio e de oxigênio, não entre as moléculas, que, de fato, são os reagentes originais.

Embora os coeficientes de uma equação química balanceada sejam normalmente os menores números inteiros possíveis, uma reação pode ser multiplicada por um fator e ainda ser uma equação válida. Às vezes, é conveniente usar coeficientes fracionários. Poderíamos escrever, por exemplo,

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$$

se quisermos que a equação corresponda a 1 mol H_2.

$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$

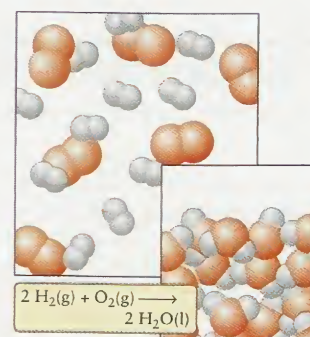
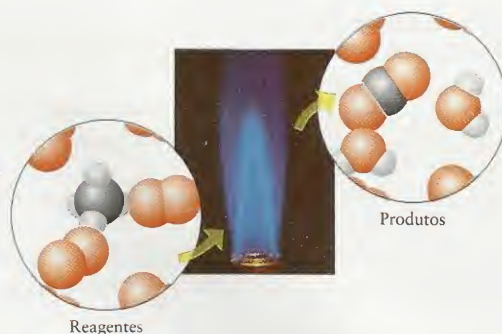



FIGURA H.2 Representação da reação entre hidrogênio e oxigênio com produção de água. Nenhum átomo foi criado ou destruído: eles simplesmente mudam de parceiros. Para cada duas moléculas de hidrogênio que reagem, uma molécula de oxigênio é consumida, e formam-se duas moléculas de água.

FIGURA H.3 O metano queima com formação de dióxido de carbono e água. A cor azul deve-se à presença de moléculas C_2 na chama. Se a quantidade de oxigênio fornecido é inadequada, essas moléculas de carbono ficam juntas e formam a fuligem, produzindo assim uma chama enfumaçada. Observe que uma molécula de dióxido de carbono e duas moléculas de água são produzidas para cada molécula de metano consumida. Os dois átomos de hidrogênio de cada molécula de água não vêm necessariamente da mesma molécula de metano: a ilustração apresenta o resultado global, não o resultado específico da reação de uma molécula. O excesso de oxigênio permanece sem reagir.

Produtos

Reagentes

Algumas vezes, queremos escrever uma equação química balanceada a partir da descrição de uma reação. O metano, CH_4, por exemplo, é o componente principal do gás natural (Fig. H.3). Ele queima em oxigênio para formar dióxido de carbono e água, ambos na forma de gás. Para escrever a equação balanceada da reação, começamos pela equação esqueleto:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$ ⚠

Depois, balanceamos a equação e especificamos os estados. Como a água é produzida na forma de vapor, escrevemos

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

TESTE H.1A Quando alumínio é fundido e aquecido com óxido de bário sólido, ocorre reação vigorosa e bário elementar fundido e óxido de alimínio sólido se formam. Escreva a equação química da reação.

[*Resposta*: $2\,Al(l) + 3\,BaO(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\,Ba(l)$]

TESTE H.1B Escreva a equação balanceada da combustão do gás propano, C_3H_8, ao gás dióxido de carbono e água líquida.

Uma equação química expressa uma reação química em termos das fórmulas químicas. Os coeficientes estequiométricos são escolhidos de modo a mostrar que os átomos não são criados nem destruídos na reação.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Explicar o papel dos coeficientes estequiométricos (Seção H.1).
- ❑ 2 Escrever, balancear e representar uma equação química a partir de uma informação dada na forma de uma sentença (Seção H.2).

EXERCÍCIOS

H.1 Balanceie as seguintes equações químicas esqueletos:

(a) $BCl_3(g) + H_2O(l) \rightarrow B(OH)_3(aq) + HCl(aq)$

(b) $NaNO_3(s) \rightarrow NaNO_2(s) + O_2(g)$

(c) $Ca_3(PO_4)_2(s) + SiO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} CaSiO_3(s) + CO(g) + P_4(s)$

(d) $Fe_2P(s) + S(s) \rightarrow P_4S_{10}(s) + FeS(s)$

H.2 Balanceie as seguintes equações químicas esqueletos:

(a) $AgNO_3(s) \rightarrow Ag(s) + NO_2(g) + O_2(g)$

(b) $P_2S5(s) + PCl_5(s) \rightarrow PSCl_3(g)$

(c) $BF_3(g) + NaH(s) \rightarrow B_2H_6(g) + NaF(s)$

(d) $LaC_2(s) + H_2O(l) \rightarrow La(OH)_3(s) + C_2H_2(g) + H_2(g)$

H.3 Escreva uma equação química balanceada para cada uma das seguintes reações: (a) O metal potássio reage com água com produção de gás hidrogênio e hidróxido de sódio dissolvido em água. (b) A reação de óxido de sódio, Na_2O, e água produz hidróxido de sódio dissolvido em água. (c) O metal lítio reage a quente em atmosfera de nitrogênio para produzir nitreto de lítio, Li_3N. (d) A reação do metal cálcio com água leva ao aparecimento do gás hidrogênio e à formação de hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$.

H.4 Escreva as equações químicas balanceadas para as seguintes reações: (a) Um processo de recuparação de níquel do minério de sulfeto de níquel(II) é o aquecimento do minério no ar. Durante esse processo de cozimento, o oxigênio molecular reage com o sulfeto de níquel(II) e produz o óxido de níquel(II), sólido, e o gás dióxido de enxofre. (b) O carbeto de silício, um abrasivo do tipo diamante, SiC, é produzido pela reação de dióxido de silício com carbono elementar em 2000°C que fornece carbeto de silício e monóxido de carbono. (c) A reação

dos gases hidrogênio e nitrogênio é usada na produção comercial do gás amônia no processo de Haber. (d) O metal magnésio reage com óxido de boro, sólido, B_2O_3, para formar boro elementar e óxido de magnésio, ambos na forma de sólido.

H.5 Em um estágio da produção comercial do metal ferro em um alto-forno, o óxido de ferro(III), Fe_2O_3, reage com monóxido de carbono para formar Fe_3O_4, sólido, e o gás dióxido de carbono. Em um segundo estágio, Fe_3O_4 reage com excesso de monóxido de carbono para produzir ferro elementar, sólido, e o gás dióxido de carbono. Escreva a equação balanceada de cada estágio desse processo.

H.6 Um papel importante do ozônio estratosférico, O_3, é remover a radiação ultravioleta prejudicial da luz do Sol. Um resultado é a eventual dissociação do gás ozônio no gás oxigênio molecular. Escreva uma equação balanceada para essa reação.

H.7 Quando os gases nitrogênio e oxigênio reagem no cilindro de um motor de automóvel, forma-se o gás óxido nítrico, NO. Depois que este último escapa para a atmosfera com os outros gases de exaustão, o óxido nítrico reage com oxigênio para produzir o gás dióxido de nitrogênio, um dos precursores da chuva ácida. Escreva as duas equações balanceadas das reações que levam à formação de dióxido de nitrogênio.

H.8 A reação do trifluoreto de boro, $BF_3(g)$, com boro-hidreto de sódio, $NaBH_4(s)$, leva à formação de tetrafluoro-borato de sódio, $NaBF_4(s)$ e de diborano, $B_2H_6(g)$. O diborano reage com o oxigênio do ar para dar óxido de boro, $B_2O_3(s)$, e água. Escreva as duas equações balanceadas que levam à formação do óxido de boro.

H.9 O ácido fluorídrico é usado em gravação de vidros porque ele reage com a sílica, $SiO_2(s)$, do vidro. Os produtos da reação são tetrafluoreto de silício dissolvido e água. Escreva a equação balanceada da reação.

H.10 O composto $Sb_4O_5Cl_2(s)$, que tem sido pesquisado por suas propriedades elétricas interessantes, pode ser preparado pelo aquecimento cuidadoso de uma mistura de óxido de antimônio(III) e cloreto de antimônio(III), ambos na forma de sólidos. Escreva a equação balanceada da reação.

H.11 Escreva uma equação balanceada para a combustão completa (a reação com o oxigênio) do octano líquido, C_8H_{18}, um componente típico dos hidrocarbonetos da gasolina, com formação do gás dióxido de carbono e vapor de água.

H.12 Aspartame, $C_{14}H_{18}N_2O_5$, é um sólido usado como adoçante artificial. Escreva a equação balanceada de sua combustão a gás dióxido de carbono, água líquida e gás nitrogênio.

H.13 A droga psicoativa vendida como metanfetamina ("speed"), $C_{10}H_{15}N$, sofre uma série de reações no organismo cujo resultado global é a oxidação da metanfetamina sólida pelo gás oxigênio para produzir o gás dióxido de carbono, água líquida e o gás nitrogênio. Escreva a equação balanceada dessa equação geral.

H.14 Aspirina é o analgésico ácido acetilsalicílico $C_9H_8O_4$. Escreva a equação balanceada da combustão do ácido acetilsalicílico a dióxido de carbono e água líquida.

H.15 O tiossulfato de sódio, que como penta-hidrato, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, forma grandes cristais brancos e é usado como "fixador" em fotografia, pode ser preparado fazendo-se passar oxigênio em uma solução de polissulfeto de sódio, Na_2S_5, em álcool e adicionando-se água. Forma-se dióxido de enxofre como subproduto. O polissulfeto de sódio é feito pela ação do gás sulfeto de hidrogênio sobre uma solução de sulfeto de sódio, Na_2S, em álcool, que, por sua vez, é feito pela reação do gás sulfeto de hidrogênio, H_2S, com hidróxido de sódio sólido. Escreva as três equações químicas que mostram como o fixador é preparado a partir de sulfeto de hidrogênio e hidróxido de sódio. Use o símbolo (alc) para indicar o estado das espécies dissolvidas em álcool.

H.16 O primeiro estágio na produção de ácido nítrico pelo processo de Ostwald é a reação do gás amônia com o gás oxigênio com produção do gás óxido nítrico, NO, e água líquida. O óxido nítrico reage novamente com oxigênio para dar o gás dióxido de nitrogênio que, quando dissolvido em água, produz ácido nítrico e óxido de nitrogênio. Escreva as três equações balanceadas que levam à produção de ácido nítrico.

H.17 Fósforo e oxigênio reagem para formar dois óxidos de fósforo diferentes. A percentagem de massa do fósforo em um deles é 43,64% e, no outro, 56,34%. (a) Escreva a fórmula empírica de cada óxido de fósforo. (b) A massa molar do primeiro óxido é 283,33 $g \cdot mol^{-1}$ e, a do segundo, 219,88 $g \cdot mol^{-1}$. Determine a fórmula molecular e nomeie cada óxido. (c) Escreva uma equação química balanceada para a formação de cada um dos óxidos.

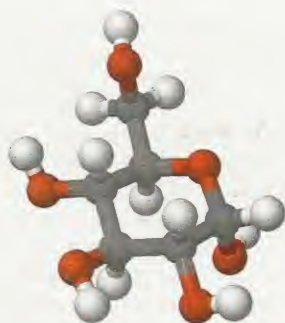
H.18 Indique quais das seguintes propriedades são conservadas em uma reação química: (a) massa, (b) número de átomos, (c) número de moléculas, (d) número de elétrons.

I SOLUÇÕES EM ÁGUA E PRECIPITAÇÃO

Esta seção e as próximas duas apresentam três tipos principais de reações químicas: reações de precipitação, reações ácido-base e reações redox, que serão vistas com maior profundidade em capítulos posteriores. (O quarto tipo de reação a ser visto neste texto, as reações ácido-base de Lewis, será apresentado no Capítulo 2.) Muitas reações químicas ocorrem em solução, particularmente em água. Por isso, veremos, também, nesta seção, quais espécies ocorrem em uma solução em água.

I.1 Eletrólitos

Uma **substância solúvel** se dissolve em grande quantidade em um determinado solvente. Quando falamos de solubilidade sem mencionar o solvente, estamos querendo dizer "solúvel em água". Uma **substância insolúvel** não se dissolve significativamente em um solvente especificado. Considera-se, normalmente, uma substância "insolúvel" quando ela não se dissolve mais do que 0,1 $mol \cdot L^{-1}$. A menos que seja especificado o contrário, usaremos, neste texto, termo *insolúvel* para dizer "insolúvel em água". O carbonato de cálcio, $CaCO_3$, por exemplo, que forma a pedra calcária e a pedra giz, dissolve-se para formar uma solução que contém somente 0,01 $g \cdot L^{-1}$ (que corresponde a 1×10^{-4} $mol \cdot L^{-1}$) e é considerada insolúvel. Essa insolubilidade é importante para o meio ambiente: morros e construções de pedras calcárias não são significativamente desgastados pela chuva.

Um soluto pode existir como íon ou como molécula. Podemos identificar a natureza do soluto descobrindo se a solução conduz uma corrente elétrica. Como a corrente é um fluxo de

cargas, somente soluções que contêm íons conduzem eletricidade. Existe uma concentração muito pequena de íons na água pura (cerca de 10^{-7} mol·L^{-1}) que não permite a condução de eletricidade. Uma substância que se dissolve para dar uma solução que conduz eletricidade é chamada de **eletrólito**. As soluções eletrolíticas (as soluções de eletrólitos) incluem as soluções de compostos iônicos, como o cloreto de sódio e o nitrato de potássio, em água. Os íons não se *formam* no processo de diluição de um sólido iônico, eles existem como íons separados no sólido e liberam-se e podem mover-se na presença da água (Fig. I.1). Os ácidos também são eletrólitos. Embora eles sejam compostos moleculares, formam íons ao se dissolver. Um exemplo é o cloreto de hidrogênio, que existe como moléculas HCl na fase gás. Em solução, entretanto, HCl existe na forma de íons hidrogênio (ligados a moléculas de água) e cloreto, e a solução é chamada de ácido clorídrico.

Um **não-eletrólito** é uma substância que se dissolve para dar uma solução que não conduz eletricidade. Soluções não-eletrolíticas (soluções de não-eletrólitos) não contêm íons. Soluções de acetona (1) e glicose (2) em água são soluções não-eletrolíticas. Se pudéssemos ver as moléculas de uma solução não-eletrolítica, as moléculas de soluto estariam intactas e dispersas entre as moléculas de solvente (Fig. I.2).

1 Acetona, C_3H_6O

2 Glicose, $C_6H_{12}O_6$

Um **eletrólito forte** é uma substância que forma uma solução na qual o soluto está presente quase totalmente como íons. O cloreto de hidrogênio é um eletrólito forte e o cloreto de sódio também. Quase todos os compostos iônicos solúveis são eletrólitos fortes. Existem muito poucos compostos moleculares que são eletrólitos fortes: os ácidos HCl, HBr e HI são três exemplos. Um **eletrólito fraco** forma uma solução na qual o soluto se ioniza incompletamente em solução. Em outras palavras, muitas moléculas permanecem intactas. O ácido acético é um eletrólito fraco: em água, nas concentrações normais, somente uma pequena fração das moléculas de CH_3COOH se separam em íons hidrogênio e íons acetato, $CH_3CO_2^-$. Uma das formas de distinguir entre eletrólitos fortes e fracos é medir sua capacidade de conduzir eletricidade. Na mesma concentração molar do soluto, um eletrólito forte é um condutor melhor do que um ácido fraco (Fig. I.3).

Uma solução de um eletrólito forte em água é formada por íons hidratados livres para se mover. Os solutos em soluções de não-eletrólitos estão presentes como moléculas. Somente uma fração pequena de moléculas do soluto em soluções de eletrólitos fracos estão presentes como íons.

TESTE I.1A Identifique cada uma das substâncias como eletrólito ou não-eletrólito e diga qual delas conduzirá eletricidade quando dissolvida em água: (a) NaOH; (b) Br_2.

[*Resposta*: (a) Composto iônico, logo, eletrólito forte, conduz eletricidade; (b) não-eletrólito, não conduz eletricidade]

TESTE I.1B Identifique cada uma das substâncias como eletrólito ou não-eletrólito e diga qual delas conduzirá eletricidade quando dissolvida em água: (a) etanol, $CH_3CH_2OH(aq)$; (b) $Pb(NO_3)_2(aq)$.

Molécula de metanol

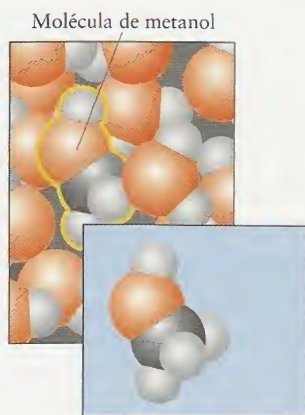
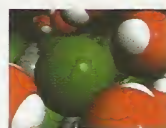



FIGURA I.2 Em uma solução de um não-eletrólito, o soluto permanece como molécula e não se separa em íons. O metanol, CH_3OH, é um não-eletrólito e está na forma de molécula quando dissolvido em água.

Como estão os íons sódio e cloreto quando o NaCl se dissolve?

Na⁺
Água
Cristal de NaCl
Cl⁻
Na⁺
Cl⁻

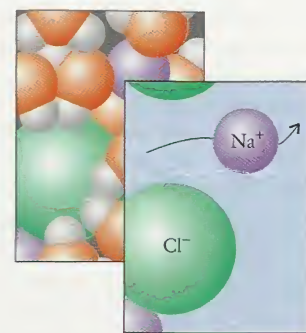
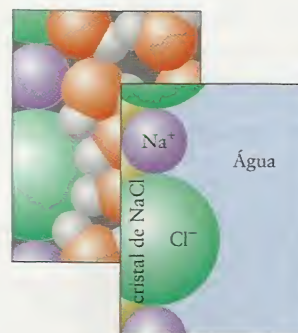



FIGURA I.1 O cloreto de sódio é formado por íons sódio e íons cloreto. Quando o cloreto de sódio entra em contato com a água (à esquerda), os íons se separam devido às moléculas de água e se espalham pelo solvente (à direita). A solução inclui água, íons sódio e íons cloreto. Não existem moléculas de NaCl na solução.

Media Link Animação Figura I.1 Dissolução do NaCl

(a) (b) (c)

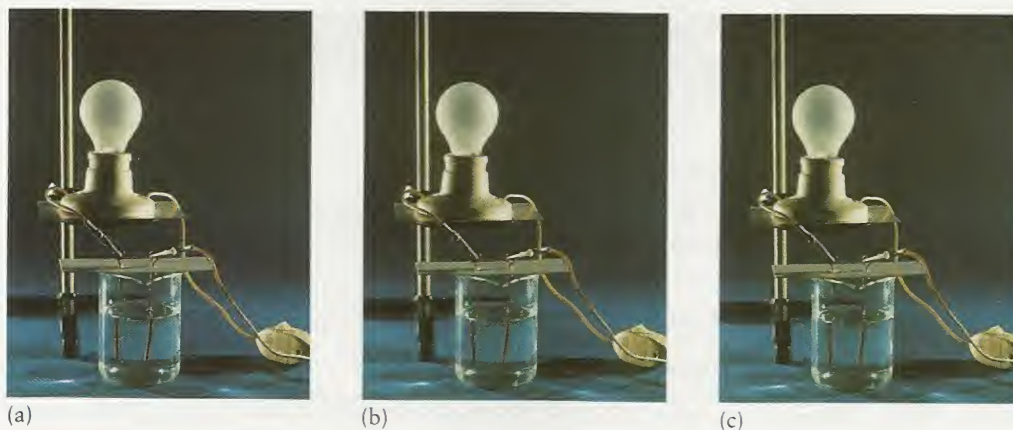



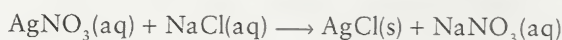
FIGURA I.3 A água pura é um mau condutor de eletricidade, como mostrado pela luz muito fraca no bulbo do circuito à esquerda (a). Entretanto, na presença de íons, como em uma solução de eletrólitos, ocorre condução. A capacidade de condução é baixa quando o soluto é um eletrólito fraco (b), mas é significativa quando o soluto é um eletrólito forte (c), mantida a mesmá concentração do soluto.

Media Link **Lab Video** Figura I.3 A condutância de eletrólitos

I.2 Reações de Precipitação

Vejamos o que acontece quando derramamos uma solução de cloreto de sódio (um eletrólito forte) em uma solução de nitrato de prata (outro eletrólito forte). A solução de cloreto de sódio contém cátions Na^+ e ânions Cl^-, e a solução de nitrato de prata, $AgNO_3$, contém cátions Ag^+ e ânions NO_3^-. Quando as duas soluções se misturam em água, forma-se imediatamente um **precipitado** branco, um depósito de sólidos finamente divididos. A análise mostra que o precipitado é cloreto de prata, AgCl, um sólido branco insolúvel (Fig. I.6). A solução incolor que permanece acima do precipitado de nosso exemplo, contém cátions Na^+ e ânions NO_3^- dissolvidos. Estes íons permanecem em solução porque o nitrato de sódio, $NaNO_3$, é solúvel em água.

Em uma **reação de precipitação**, forma-se um produto sólido insolúvel quando duas soluções eletrolíticas fortes são misturadas. Quando uma substância insolúvel forma-se em água, ela precipita imediatamente. Na equação química de uma reação de precipitação, usamos (aq) para indicar as substâncias que estão dissolvidas na água e (s) para indicar o sólido que precipitou:

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

Ocorre uma reação de precipitação quando duas soluções de eletrólitos fortes são misturadas e eles reagem para formar um sólido insolúvel.

Como os íons prata e cloreto se arranjam em um precipitado de AgCl quando soluções de cloreto de sódio e nitrato de prata são misturadas?

I.3 Equações Iônicas e Iônicas Simplificadas

Uma **equação iônica completa** de uma reação de precipitação mostra explicitamente todos os íons dissolvidos. Por exemplo, a equação iônica completa da precipitação do cloreto de prata, mostrada na Figura I.4 é:

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Como os íons Na^+ e NO_3^- aparecem como reagentes ou produtos, eles não influenciam diretamente a reação. Eles são **íons espectadores**, isto é, íons que estão presentes durante a reação mas que permanecem inalterados, como espectadores em um evento esportivo. Como os íons espectadores permanecem inalterados, podemos cancelá-los em cada lado da equação:

$$Ag^+(aq) + \cancel{NO_3^-(aq)} + \cancel{Na^+(aq)} + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) + \cancel{Na^+(aq)} + \cancel{NO_3^-(aq)}$$

O cancelamento dos íons espectadores leva à **equação iônica simplificada** da reação:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$$

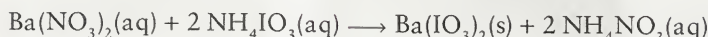
FIGURA I.4 O cloreto de prata precipita imediatamente quando uma solução de cloreto de sódio é adicionada a uma solução de nitrato de prata. Se imaginarmos a remoção dos íons espectadores da reação iônica completa (acima), podemos focalizar o processo essencial, a reação iônica abreviada (abaixo).

Media Link **Animação** Figura I.4 Precipitação do cloreto de prata

A equação iônica simplificada mostra que os íons Ag^+ combinam-se com os íons Cl^- e precipitam como cloreto de prata, AgCl (veja a Fig. I.4). Uma equação iônica simplificada põe em evidência as mudanças provocadas pela reação química.

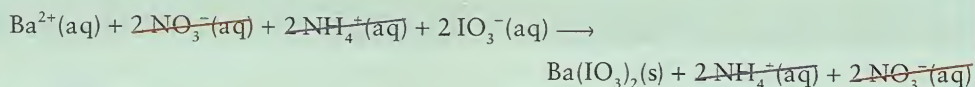
EXEMPLO I.1 Escrever uma equação iônica simplificada

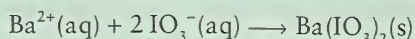
A equação química da reação de precipitação que ocorre quando são misturadas duas soluções de nitrato de bário, $Ba(NO_3)_2$, e iodato de amônio, NH_4IO_3, em água, para formar iodato de bário, $Ba(IO_3)_2$, insolúvel, é

$$Ba(NO_3)_2(aq) + 2\,NH_4IO_3(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s) + 2\,NH_4NO_3(aq)$$

Escreva a equação iônica simplificada da reação.

ESTRATÉGIA Primeiro, escreva e balanceie a equação iônica completa, mostrando todos os íons dissolvidos como eles estão de fato na solução, separados como íons carregados. Mostre os sólidos insolúveis como compostos completos. Depois, elimine os íons espectadores, isto é, os íons que aparecem em ambos os lados da equação.

SOLUÇÃO A equação iônica completa, com os íons dissolvidos escritos como eles estão na solução antes e depois da mistura, é

$$Ba^{2+}(aq) + \cancel{2\,NO_3^-(aq)} + \cancel{2\,NH_4^+(aq)} + 2\,IO_3^-(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s) + \cancel{2\,NH_4^+(aq)} + \cancel{2\,NO_3^-(aq)}$$

Ao cancelar os íons espectadores, NH_4^+ e NO_3^-, tem-se a equação iônica simplificada:

$$Ba^{2+}(aq) + 2\,IO_3^-(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s)$$

TESTE I.2 A Escreva a equação iônica simplificada da reação entre duas soluções de nitrato de prata, incolor, e cromato de sódio, amarelo, para formar um precipitado vermelho de cromato de prata.

[*Resposta*: $2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$]

TESTE I.2 B O íon mercúrio(I), Hg_2^{2+}, é formado por dois íons Hg^+ ligados. Escreva a equação iônica simplificada da reação entre duas soluções incolores de nitrato de mercúrio(I), $Hg_2(NO_3)_2$, e fosfato de potássio, K_3PO_4, em água, para formar um precipitado branco de fosfato de mercúrio(I).

Uma equação iônica completa expressa uma reação em termos dos íons presentes em solução. Uma equação iônica simplificada é a equação química que permanece após a eliminação dos íons espectadores.

I.4 Aplicações da Precipitação

A Seção 11.14 descreve com mais detalhes o uso de precipitados na análise qualitativa.

As reações de precipitação tem muitas aplicações. Uma é a produção de compostos. A estratégia é escolher soluções de partida que forneçam, ao serem misturadas, um precipitado do composto insolúvel desejado. Pode-se, então, separar o composto insolúvel e mistura reacional por filtração. Outra aplicação é a análise química. Na **análise qualitativa** — a determinação das substâncias presentes em uma amostra — a formação de um precipitado é usada para confirmar a identidade de certos íons. Na **análise quantitativa**, o objetivo é determinar a quantidade de cada substância ou elemento presentes na amostra. Na **análise gravimétrica**, em particular, a quantidade de substância presente é determinada pela medida da massa. Nessa aplicação, um composto insolúvel precipita, o depósito é filtrado e pesado e a quantidade de uma das substâncias em uma das soluções originais é calculada (Fig. I.5). A análise gravimétrica é muito usada no monitoramento ambiental para encontrar a quantidade de chumbo ou mercúrio que existe em amostras de água.

A Tabela I.1 resume os padrões de solubilidade observados em compostos iônicos comuns em água. Observe que todos os nitratos e todos os compostos comuns de metais do Grupo 1 são solúveis e, portanto, são úteis como soluções de partida em reações de precipitação. Pode-se usar quaisquer íons espectadores porque eles permanecem em solução e, em princípio, não reagem. A Tabela I.1, por exemplo, mostra que o iodeto de mercúrio(I), Hg_2I_2,

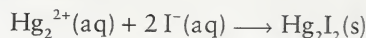
TABELA I.1 Regras de Solubilidade de Compostos Inorgânicos

Compostos solúveis	Compostos insolúveis
Compostos dos elementos do Grupo 1	
compostos de amônio (NH_4^+)	carbonatos (CO_3^{2-}), cromatos (CrO_4^{2-}), oxalatos ($C_2O_4^{2-}$) e fosfatos (PO_4^{3-}), **exceto** os dos elementos do Grupo 1 e NH_4^+
cloretos (Cl^-), brometos (Br^-) e iodetos (I^-), **exceto** os de Ag^+, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}*	sulfetos (S^{2-}), **exceto** os dos elementos do Grupo 1 e 2 e NH_4^+
nitratos (NO_3^-), acetatos ($CH_3CO_2^-$), cloratos (ClO_3^-) e percloratos (ClO_4^-)	hidróxidos (OH^-) e óxidos (O^{2-}), **exceto** os dos elementos do Grupo 1 e 2‡
sulfatos (SO_4^{2-}), **exceto** os de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} e Ag^+†	

*$PbCl_2$ é ligeiramente solúvel
†Ag_2SO_4 é ligeiramente solúvel
‡$Ca(OH)_2$ e $Sr(OH)_2$ são ligeiramente solúveis. $Mg(OH)_2$ é muito ligeiramente solúvel

FIGURA I.5 Uma etapa da análise gravimétrica. Um íon é separado da solução como precipitado e está sendo filtrado. O papel de filtro, que tem uma massa conhecida, será então seco e pesado, permitindo a determinação da massa do precipitado.

é insolúvel. Ele se forma por precipitação quando duas soluções que contêm íons Hg_2^{2+} e íons I^- são misturadas:

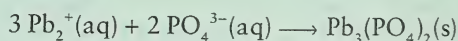
$$Hg_2^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow Hg_2I_2(s)$$

A equação iônica simplificada será a mesma quando qualquer composto solúvel de mercúrio(I) for misturado com qualquer iodeto solúvel.

EXEMPLO I.2 Predizer o resultado de uma reação de precipitação

Prediga os produtos que provavelmente se formam quando duas soluções de fosfato de sódio, Na_3PO_4, e nitrato de chumbo(II), $Pb(NO_3)_2$, em água, são misturadas. Escreva a equação iônica simplificada da reação.

ESTRATÉGIA Decida que íons estão presentes nas soluções que foram misturadas e considere todas as combinações possíveis. Use as regras de solubilidade da Tabela I.1 para decidir que combinação corresponde a um composto insolúvel e escreva a equação iônica simplificada correspondente.

SOLUÇÃO As soluções misturadas contêm íons Na^+, PO_4^{3-}, Pb^{2+} e NO_3^-. Todos os nitratos e compostos dos metais do Grupo 1 são solúveis, mas os fosfatos de outros elementos são geralmente insolúveis. Pode-se predizer, então, que os íons Pb^{2+} e PO_4^{3-} formam um composto insolúvel e que o fosfato de chumbo(II), $Pb_3(PO_4)_2$, precipita:

$$3\,Pb_2^{+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Pb_3(PO_4)_2(s)$$

Os íons Na^+ e NO_3^- são espectadores; logo, são omitidos na reação iônica simplificada.

TESTE I.3A Prediga a identidade do precipitado formado, se houver, quando se misturam duas soluções de sulfeto de amônio,$(NH_4)_2S$, e sulfato de cobre(II), $CuSO_4$, em água e escreva a equação iônica simplificada da reação.

[*Resposta*: Sulfeto de Cobre (II); $Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \rightarrow CuS(s)$]

TESTE I.3B Sugira duas soluções que podem ser misturadas para preparar sulfato de estrôncio e escreva a equação iônica simplificada da reação.

As regras de solubilidade da Tabela I.1 são usadas para predizer e racionalizar as reações de precipitação.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ☐ 1 Identificar substâncias como eletrólitos ou não-eletrólitos ,com base nas fórmulas dos solutos (Teste I.1).
- ☐ 2 Escrever equações iônicas balanceadas e equações iônicas simplificadas para reações que envolvem íons (Exemplo I.1).
- ☐ 3 Usar as regras de solubilidade para selecionar soluções apropriadas que, ao serem misturadas, produzem o precipitado desejado (Seção I.4).
- ☐ 4 Identificar qualquer precipitado que possa se formar na mistura de duas soluções (Exemplo I.2).

EXERCÍCIOS

I.1 Classifique as seguintes substâncias como eletrólitos fortes, eletrólitos fracos ou não-eletrólitos: (a) CH_3OH; (b) $CaBr_2$; (c) KI.

I.2 Classifique as substâncias seguintes como eletrólitos fortes, eletrólitos fracos ou não-eletrólitos: (a) HCl; (b) KOH; (c) CH_3COOH.

I.3 Use as informações da Tabela I.1 para classificar os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis em água: (a) fosfato de potássio, K_3PO_4; (b) cloreto de chumbo(II), $PbCl_2$, (c) sulfeto de cádmio, CdS; (d) sulfato de bário, $BaSO_4$.

I.4 Use as informações da Tabela I.1 para classificar os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis em água: (a) acetato de zinco, $Zn(CH_3CO_2)_2$; (b) hidróxido de ferro(III), $Fe(OH)_3$; (c) iodeto de prata, AgI; (d) acetato de cobre(II), $Cu(CH_3CO_2)_2$.

I.5 Quais são as principais espécies presentes nas soluções em água de (a) NaI; (b) Ag_2CO_3; (c) $(NH_4)_3PO_4$; (d) $FeSO_4$?

I.6 Quais são as principais espécies presentes nas soluções em água de (a) $PbSO_4$; (b) K_2CO_3; (c) K_2CrO_4; (d) Hg_2Cl_2?

I.7 (a) A mistura de soluções de sulfato de ferro(III), $Fe_2(SO_4)_3$, e hidróxido de sódio em água leva à formação de um precipitado. Escreva sua fórmula. (b) Será que a mistura de soluções de nitrato de prata, $AgNO_3$, e carbonato de potássio em água leva à formação de um precipitado? Em caso positivo, escreva sua fórmula. (c) Será que a mistura de soluções de nitrato de chumbo(II), $Pb(NO_3)_2$ e acetato de sódio também leva à formação de um precipitado? Em caso positivo, escreva sua fórmula.

I.8 (a) Nitrato de amônio sólido, NH_4NO_3, e cloreto de cálcio sólido foram colocados em água e misturados. Espera-se a formação de um precipitado? Em caso positivo, escreva sua fórmula. (b) Carbonato de magnésio sólido, $MgCO_3$, e nitrato de sódio sólido foram misturados, a mistura foi colocada em água e a solução foi agitada. O que se observa? Se ocorrer precipitação, escreva a fórmula do precipitado. (c) Soluções de sulfato de sódio, Na_2SO_4, e cloreto de bário em água são misturadas. O que se observa? Se ocorre precipitação, escreva a fórmula do precipitado.

I.9 Quando a solução que está no becher 1 é misturada com a solução que está no becher 2, forma-se um precipitado. Use a tabela abaixo, escreva a equação iônica simplificada que descreve a formação do precipitado. Identifique os íons espectadores.

	Becher 1	Becher 2
(a)	$FeCl_2(aq)$	$Na_2S(aq)$
(b)	$Pb(NO_3)_2(aq)$	$KI(aq)$
(c)	$Ca(NO_3)_2(aq)$	$K_2SO_4(aq)$
(d)	$Na_2CrO_4(aq)$	$Pb(NO_3)_2(aq)$
(e)	$Hg_2(NO_3)_2(aq)$	$K_2SO_4(aq)$

I.10 Os conteúdos dos becheres 1 e 2 são misturados. Caso ocorra reação, escreva sua equação iônica simplificada e indique os íons espectadores.

	Becher 1	Becher 2
(a)	$K_2SO_4(aq)$	$NaNO_3(aq)$
(b)	$H_3PO_4(aq)$	$CaCl_2(aq)$
(c)	$K_2S(aq)$	$NH_4NO_3(aq)$
(d)	$NiSO_4(aq)$	$(NH_4)_2CO_3(aq)$
(e)	$HNO_3(aq)$	$Ba(OH)_2(aq)$

I.11 Cada um dos cinco procedimentos a seguir leva à formação de um precipitado. Escreva, para cada reação, as equações químicas que descrevem a formação do precipitado: a equação global, a equação iônica completa e a equação iônica simplificada. Identifique os íons espectadores.

(a) $(NH_4)_2CrO_4(aq)$ é misturado com $BaCl_2(aq)$
(b) $CuSO_4(aq)$ é misturado com $Na_2S(aq)$
(c) $FeCl_2(aq)$ é misturado com $(NH_4)_3PO_4(aq)$
(d) $K_2C_2O_4(aq)$ é misturado com $Ca(NO_3)_2(aq)$
(e) $NiSO_4(aq)$ é misturado com $Ba(NO_3)_2(aq)$

I.12 Cada um dos cinco procedimentos abaixo resulta a formação de um precipitado. Escreva, para cada reação, as equações químicas que descrevem a formação do precipitado: a equação global, a equação iônica completa e a equação iônica simplificada. Identifique os íons espectadores.

(a) $Ag(NO_3)(aq)$ é misturado com $Na_2CO_3(aq)$
(b) $Pb(NO_3)_2(aq)$ é misturado com $KI(aq)$
(c) $Ba(OH)_2(aq)$ é misturado com $H_2SO_4(aq)$
(d) $(NH_4)_2S(aq)$ é misturado com $Cd(NO_3)_2(aq)$
(e) $KOH(aq)$ é misturado com $CuCl_2(aq)$

I.13 Escreva as equações balanceada, iônica completa e iônica simplificada de cada uma das seguintes reações:

(a) $Ba(CH_3CO_2)_2(aq) + Li_2CO_3(aq) \rightarrow BaCO_3(s) + LiCH_3CO_2(aq)$

(b) $NH_4Cl(aq) + Hg_2(NO_3)_2(aq) \rightarrow NH_4NO_3(aq) + Hg_2Cl_2(s)$

(c) $Cu(NO_3)_2(aq) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(s) + Ba(NO_3)_2(aq)$

I.14 Escreva as equações balanceada, iônica completa e iônica simplificada de cada uma das seguintes reações:

(a) $Pb(NO_3)_2(aq) + K_3PO_4(aq) \rightarrow Pb_3(PO_4)_2(s) + KNO_3(aq)$

(b) $K_2S(aq) + Bi(NO_3)_3(aq) \rightarrow Bi_2S_3(s) + KNO_3(aq)$

(c) $Na_2C_2O_4(aq) + Mn(CH_3CO_2)_2(aq) \rightarrow MnC_2O_4(s) + NaCH_3CO_2(aq)$

I.15 Para cada uma das seguintes reações, sugira dois compostos iônicos solúveis que, ao serem misturados em água, levam às seguintes equações iônicas simplificadas:

(a) $2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$

(b) $Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow CaCO_3(s)$, a reação responsável pela deposição de calcáreo e espinhas de ouriços-do-mar.

(c) $Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \rightarrow CdS(s)$, uma substância amarela usada para colorir vidro

I.16 Para cada uma das seguintes reações, sugira dois compostos iônicos solúveis que, ao serem misturados em água, levam às seguintes equações iônicas simplificadas:

(a) $2\,Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2SO_4(s)$

(b) $Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow MgOH_2(s)$, a reação responsável pela deposição de calcáreo e espinhas de ouriços-do-mar.

(c) $3\,Ca^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$, uma substância amarela usada para colorir vidro

I.17 Escreva a equação iônica simplificada da formação de cada um dos seguintes compostos insolúveis em solução aquosa: (a) sulfato de prata, Ag_2SO_4; (b) sulfeto de mercúrio(II), HgS, usado como eletrólito em algumas baterias primárias; (c) fosfato de cálcio, um componente de ossos e dentes. (d) Selecione dois compostos iônicos solúveis que, quando misturados em solução, formam cada um dos compostos insolúveis listados em (a), (b) e (c). Identifique os íons espectadores.

I.18 Escreva a equação iônica simplificada da formação de cada um dos seguintes compostos insolúveis em solução aquosa: (a) cromato de chumbo(II), $PbCrO_4$, um pigmento amarelo,

usado há séculos em pinturas a óleo; (b) fosfato de alumínio, $AlPO_4$, usado em cimentos e como antiácido; (c) hidróxido de ferro(II), $Fe(OH)_2$. (d) Selecione dois compostos iônicos solúveis que, quando misturados em solução, formam cada um dos compostos insolúveis listados em (a), (b) e (c). Identifique os íons espectadores.

I.19 Você recebeu uma solução para análisar para os íons Ag^+, Ca^{2+} e Zn^{2+}. Quando você adiciona ácido clorídrico, forma-se um precipitado branco. Após filtração do sólido, você adiciona ácido sulfúrico à solução. Aparentemente, nada acontece. Entretanto, quando você borbulha sulfeto de hidrogênio forma-se um precipitado preto. Que íons estão presentes na solução?

I.20 Você recebeu uma solução para análisar para os íons Ag^+, Ca^{2+} e Hg^{2+}. Quando você adiciona ácido clorídrico, nada acontece, aparentemente. Entretanto, quando você adiciona ácido sulfúrico diluído, forma-se um precipitado branco. Após filtração do sólido, você adiciona sulfeto de hidrogênio e forma-se um precipitado preto. Que íons estão presentes na solução?

I.21 Suponha que 20,0 ml de uma solução 0,100 M NaOH(aq) foram adicionados a 40,0 ml de uma solução 0,200 M $Cu(NO_3)_2$(aq). (a) Escreva a equação química da reação de precipitação, a equação iônica completa e a equação iônica simplificada. (b) Qual é a molaridade dos íons Na^+ na solução final?

I.22 Suponha que 2,50 g do sólido $(NH_4)_3PO_4$ M foram adicionados a 50,0 ml de uma solução 0,125 M $CaCl_2$(aq). (a) Escreva a equação química da reação de precipitação e a equação iônica abreviada. (b) Qual é a molaridade de cada íon espectador após o término da reação? Considere o volume final 70,0 ml.

I.23 Suponha que 3,50 g de cromato de potássio foram adicionados a 75,0 ml de 0,250 M $Mg(NO_3)_2$(aq). (a) Qual é a molaridade inicial do cromato de potássio na solução? (b) Qual é a massa de potássio na solução? (c) Escreva a fórmula do precipitado que se forma. Considere o volume final 75,0 ml.

I.24 A adição de excesso de NaI a 50,0 ml de uma solução de $CuNO_3$ em água provocou a precipitação de 15,75 g de CuI. Qual era a concentração molar de $CuNO_3$ na solução original?

I.25 Excesso de $AgNO_3$ reage com 25,0 ml de 5,0 M K_2CrO_4(aq) para formar um precipitado. Qual é o precipitado e que massa dele se forma?

J ÁCIDOS E BASES

Os primeiros químicos aplicavam o termo *ácido* a substâncias que têm sabor azedo acentuado. O vinagre, por exemplo, contém ácido acético, CH_3COOH. As soluções em água das substâncias que eram chamadas de *bases* eram reconhecidas pelo gosto de sabão. Felizmente, existem maneiras menos perigosas de reconhecer ácidos e bases. Os ácidos e as bases, por exemplo, mudam a cor de certos corantes conhecidos como **indicadores** (Fig. J.1). Um dos indicadores mais conhecidos é o tornassol, um corante vegetal obtido de um líquen. Soluções de ácidos em água tornam o tornassol vermelho e as soluções de bases em água, também conhecidas como soluções *alcalinas*, o deixam azul. Adiante (no Capítulo 10), veremos que um instrumento eletrônico conhecido como "medidor de pH" permite identificar rapidamente uma solução como ácida ou básica: uma leitura de pH *abaixo* de 7 indica que a solução é ácida e uma leitura *acima* de 7 indica que a solução é básica.

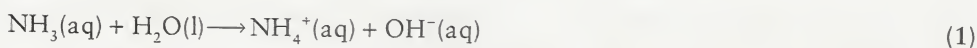
A escala de pH é descrita em mais detalhes na Seção 10.5.

J.1 Ácidos e Bases em Solução em Água

Os químicos debateram os conceitos de acidez e basicidade por muitos anos antes que definições precisas aparecessem. Dentre as primeiras definições úteis estava a que foi proposta pelo químico sueco Svante Arrhenius, por volta de 1884:

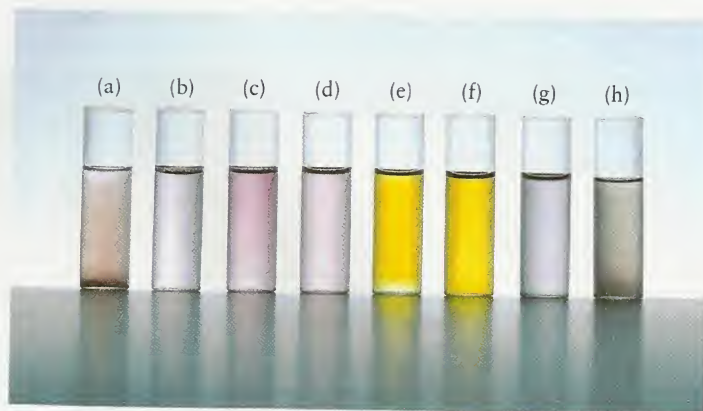
> Um **ácido** é um composto que contém hidrogênio e reage com a água para formar íons hidrogênio.
>
> Uma **base** é um composto que produz íons hidróxido na água.

Chamaremos essas substâncias de **ácidos e bases de Arrhenius.** O HCl, por exemplo, é um ácido de Arrhenius, porque libera um íon hidrogênio, H^+ (um próton) quando se dissolve em água. O CH_4 não é um ácido de Arrhenius, porque não libera íons hidrogênio em água. O hidróxido de sódio é uma base de Arrhenius, porque íons OH^- passam para a solução quando ela se dissolve. A amônia também é uma base de Arrhenius, porque ela produz íons OH^- por reação com a água:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (1)$$

O metal sódio produz íons OH^- quando reage com a água, mas não conta como uma base de Arrhenius, porque é um elemento e não um composto como requer a definição.

O problema com as definições de Arrhenius é que se referem a um solvente particular, a água. Quando os químicos estudaram solventes diferentes da água, como a amônia líquida, encontraram um certo número de substâncias que mostraram o mesmo padrão de comportamento ácido-base, mas obviamente as definições de Arrhenius não podiam ser usadas. Um avanço importante no entendimento do conceito de ácidos e bases aconteceu em 1923, quando dois químicos traba-

FIGURA J.1 A acidez de vários produtos domésticos pode ser demonstrada adicionando-se um indicador (extrato de repolho roxo, neste caso) e observando-se a cor resultante. Vermelho indica uma solução ácida e azul, uma solução básica. Da esquerda para a direita, os produtos domésticos são (a) suco de limão, (b) água mineral com gás, (c) refrigerante, (d) vinagre, (e) amônia, (f) soda cáustica, (g) leite de magnésia e (h) detergente em água. Observe que o detergente e a amônia são bases tão fortes que destróem os corantes e, assim, obtém-se uma cor amarela, em vez da cor azul esperada.

lhando independentemente, Thomas Lowry, na Inglaterra, e Johannes Brønsted, na Dinamarca, tiveram a mesma idéia. Sua contribuição foi compreender que o processo fundamental, responsável pelas propriedades dos ácidos e bases, era a transferência de um próton (um íon hidrogênio) de uma substância para outra. A definição de **Brønsted-Lowry** de ácidos e bases é a seguinte:

Os ácidos e bases são descritos em mais detalhes no Capítulo 10.

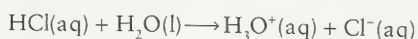
Um **ácido** é um doador de prótons.

Uma **base** é um aceitador de prótons.

Chamamos essas substâncias de "ácidos e bases de Brønsted" ou, simplesmente, "ácidos e bases", porque a definição de Brønsted-Lowry é a definição comumente aceita hoje em dia e é a que usaremos neste livro.

1 Íon hidrônio, H_3O^+

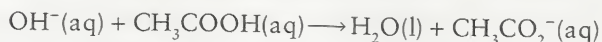
Vamos tratar primeiro dos ácidos. Quando uma molécula de um ácido se dissolve em água, ele transfere um íon hidrogênio, H^+, a uma das moléculas de água para formar um *íon hidrônio*, H_3O^+(1). Assim, quando o cloreto de hidrogênio, HCl, se dissolve em água, libera um íon hidrogênio e a solução resultante contém íons hidrônio e íons cloreto:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

O cloreto de hidrogênio, HCl, e o ácido nítrico, HNO_3, são ácidos de Brønsted. As moléculas dos dois compostos contêm átomos de hidrogênio que podem ser transferidos como prótons a outras substâncias. Ambos formam íons hidrônio na água. O metano, CH_4, não é um ácido de Brønsted. Embora contenha hidrogênio, não transfere íons hidrogênio facilmente a outras substâncias. O ácido acético, CH_3COOH, libera *um* íon hidrogênio (o átomo de hidrogênio do grupo carboxila, –COOH (2)) para a água e outras substâncias. Como o HCl e o HNO_3, é um **ácido monoprótico**, um ácido que só pode transferir um próton de cada molécula. O ácido sulfúrico, H_2SO_4, pode liberar seus dois hidrogênios como íons — um mais facilmente do que o outro — é um exemplo de **ácido poliprótico**, um ácido que pode doar mais de um próton de cada molécula.

2 Grupo carboxila, —COOH

O **átomo de hidrogênio ácido** de um composto é o átomo de hidrogênio que pode ser liberado como próton. É normalmente o primeiro elemento escrito na fórmula molecular, como em HCl e HNO_3. Entretanto, no caso de ácidos orgânicos, como o ácido acético, é mais informativo escrever as fórmulas para evidenciar o grupo carboxila, COOH (2), para tornar mais fácil lembrar que o átomo H desse grupo de átomos é o átomo responsável pela acidez. Assim, podemos reconhecer imediatamente pelas fórmulas moleculares que HCl, H_2CO_3 (ácido carbônico), H_2SO_4 (ácido sulfúrico) e C_6H_5COOH (ácido benzóico) são ácidos, mas CH_4, NH_3 (amônia) e $CH_3CO_2^-$ (íon acetato) não o são. Os oxoácidos comuns, ácidos que contêm oxigênio, foram apresentados na Seção D e estão listados na Tabela D.1.

Vejamos, agora, as bases, espécies que aceitam prótons. Primeiramente, podemos ver que os íons hidróxido são bases, porque eles aceitam prótons dos ácidos para formar moléculas de água:

$$OH^-(aq) + CH_3COOH(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Segue-se que o hidróxido de sódio é uma base de Brønsted, porque ele fornece íons OH^- que aceitam prótons. A amônia é uma base porque, como vimos na Eq. 1, ela aceita prótons da água para formar íons NH_4^+.

TESTE J.1A Quais dentre os seguintes compostos são ácidos ou bases de Brønsted em água? (a) HNO_3; (b) C_6H_6; (c) KOH; (d) C_3H_5COOH

[*Resposta*: (a) e (d) são ácidos; (b) não é ácido nem base; (c) é uma base]

TESTE J.1B Quais dentre os seguintes compostos são ácidos ou bases de Brønsted em água? (a) KCl; (b) HClO; (c) HF; (d) $Ca(OH)_2$?

Os ácidos são moléculas ou íons doadores de prótons. As bases são moléculas ou íons aceitadores de prótons.

J.2 Ácidos e Bases Fortes e Fracos

Vimos, na Seção I.1, que os eletrólitos são classificados como fortes ou fracos de acordo com sua capacidade de formar íons em solução. Os ácidos e bases são classificados de modo semelhante. Nestas definições, o termo **desprotonação** significa a perda de um próton, e **protonação** significa o ganho de um próton:

Um **ácido forte** está completamente desprotonado em solução.

Um **ácido fraco** está incompletamente desprotonado em solução.

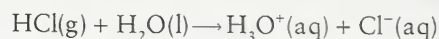
Uma **base forte** está completamente protonada em solução.

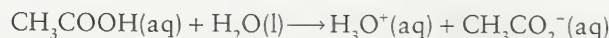
Uma **base fraca** está incompletamente protonada em solução.

Os termos *ionizado* e *dissociado* são comumente usados em lugar de "desprotonado".

Nesse contexto, "completamente desprotonado" significa que *cada* molécula ácida, ou íon, transferiu, como próton, seu átomo de hidrogênio acidificável para a molécula de solvente. "Completamente protonado" significa que *cada* espécie básica ganhou um próton. "Incompletamente desprotonado" ou "incompletamente protonado" significa que somente uma fração (usualmente uma fração muito pequena) de moléculas ácidas, ou íons, perdeu átomos de hidrogênio como prótons, ou que somente uma pequena fração de espécies básicas ganhou prótons.

Começaremos, novamente, pelos ácidos. O cloreto de hidrogênio é um ácido forte em água. Uma solução de cloreto de hidrogênio em água, que chamamos de ácido clorídrico, contém íons hidrônio, íons cloreto e praticamente nenhuma molécula HCl:

$$HCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

O ácido acético, por outro lado, é um ácido fraco em água. Somente uma pequena fração de suas moléculas sofre desprotonação, de acordo com a equação

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

e a solução contém principalmente moléculas CH_3COOH (Fig. J.2). Veremos adiante (Capítulo 10) que 0,1 M $CH_3COOH(aq)$ contém somente cerca de um íon $CH_3CO_2^-$ em cada cem moléculas usadas para fazer a solução.

A Tabela J.1 lista todos os ácidos fortes comuns em água. Eles incluem três ácidos freqüentemente encontrados como reagentes em laboratórios — ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico (somente a perda de um próton de cada molécula H_2SO_4). Os ácidos, em sua maior parte, são fracos em água. Todos os ácidos carboxílicos são fracos em água.

Vejamos, agora, as bases fortes e fracas. As bases fortes comuns são fáceis de lembrar: hidróxidos e óxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, como o óxido de cálcio (veja a

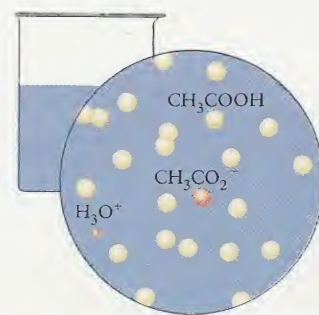



FIGURA J.2 O ácido acético, como todos os ácidos carboxílicos, é um ácido fraco em água. Isso significa que suas moléculas permanecem principalmente como moléculas de ácido acético, CH_3COOH, em solução. Entretanto, uma pequena proporção dessas moléculas transfere um íon hidrogênio para moléculas de água para formar íons hidrônio, H_3O^+, e íons acetato, $CH_3CO_2^-$.

TABELA J.1 Ácidos e Bases Fortes em Água

Ácidos fortes	Bases fortes
ácido bromídrico, HBr(aq)	hidróxidos do Grupo 1
ácido clorídrico, HCl(aq)	hidróxidos de metais alcalino terrosos*
ácido iodídrico, HI(aq)	óxidos dos Grupos 1 e 2
ácido nítrico, HNO_3	
ácido clórico, $HClO_3$	
ácido perclórico, $HClO_4$	
ácido sulfúrico, H_2SO_4 (para HSO_4^-)	

* $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

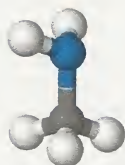
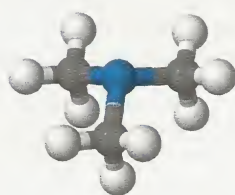
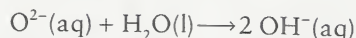
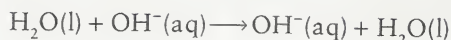
3 Grupo metila, —CH_3

4 Metilamina, CH_3NH_2

5 Trimetilamina, $(CH_3)_3N$

Tabela J.1). Quando um óxido se dissolve em água, os íons óxido, O^{2-}, recebem prótons para formar íons hidróxido:

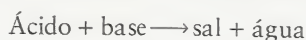
$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(aq)$$

Os hidróxidos, como o hidróxido de sódio e o hidróxido de cálcio, são também bases fortes em água.

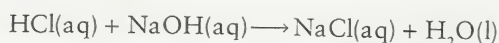
$$H_2O(l) + OH^-(aq) \longrightarrow OH^-(aq) + H_2O(l)$$

Portanto, ainda que um íon hidróxido seja uma base forte e esteja protonado em água, ele sobrevive! Todas as outras bases comuns são bases fracas em água. A amônia é uma base fraca em água. Em suas soluções em água, ela permanece praticamente na forma NH_3, com apenas uma pequena proporção — menos de uma em cada cem moléculas nas concentrações usuais — de cátions NH_4^+ e ânions OH^-. Outras bases fracas comuns são as aminas, compostos com cheiro agressivo, derivadas formalmente da amônia por substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por um grupo orgânico. Assim, a substituição de um átomo de hidrogênio de NH_3 por um grupo metila, —CH_3 (3), leva à metilamina, CH_3NH_2 (4). A substituição de três átomos de hidrogênio dá a trimetilamina, $(CH_3)_3N$ (5), uma substância encontrada em peixes podres e em cachorros sujos.

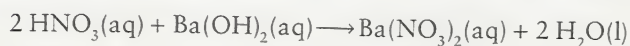
Os ácidos fortes (os ácidos listados na Tabela J.1) estão completamente desprotonados em solução. Os ácidos fracos (os demais ácidos) não estão. As bases fortes (os óxidos e hidróxidos de metal listados na Tabela J.1) estão completamente protonados em solução. As bases fracas (amônia e seus derivados orgânicos, as aminas) estão parcialmente protonadas em solução.

J.3 Neutralização

A reação entre um ácido e uma base é chamada de **reação de neutralização** e o composto iônico produzido na reação é chamado de **sal**. A forma geral de uma reação de neutralização de um ácido forte por uma base forte em água é

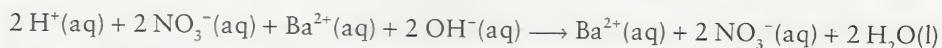
$$\text{Ácido} + \text{base} \longrightarrow \text{sal} + \text{água}$$

O nome *sal* foi tomado do sal comum de cozinha, cloreto de sódio, o produto iônico da reação entre ácido clorídrico e hidróxido de sódio:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Em qualquer reação de neutralização, o cátion do sal vem da base e o ânion vem do ácido. Outro exemplo é a reação entre ácido nítrico e hidróxido de bário:

$$2\ HNO_3(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow Ba(NO_3)_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$

O nitrato de bário permanece em solução como íons Ba^{2+} e NO_3^-.

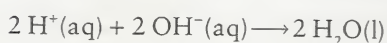
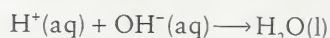
Vimos na Seção I que o aspecto essencial das alterações químicas que ocorrem em uma precipitação fica claro quando se escreve sua equação iônica simplificada. Isso também é verdade para as reações de neutralização. Primeiro, escrevemos a equação iônica completa da reação de neutralização entre o ácido nítrico e o hidróxido de bário em água:

Embora os íons hidrogênio estejam sempre ligados às moléculas de água como íons hidrônio, H_3O^+, ou espécies mais complexas, vamos escrevê-los como H^+, para simplificar. O símbolo (aq) significa que o íon hidrogênio está presente na forma de íon hidrônio.

$$2\ H^+(aq) + 2\ NO_3^-(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Os íons comuns a ambos os lados se cancelam e a reação iônica simplificada é:

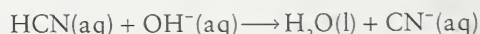
$$2\ H^+(aq) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$

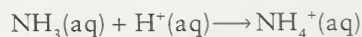
ou, simplesmente,

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

O resultado de *qualquer* reação de neutralização entre um ácido forte e uma base forte em água é a formação de água a partir de íons hidrônio e íons hidróxido.

Quando escrevemos a equação iônica simplificada da neutralização de um ácido fraco ou uma base fraca, temos de usar a forma molecular do ácido ou base fracos, que é a espécie do-

minante em solução. Assim, escrevemos a equação iônica simplificada da reação do ácido fraco HCN com a base forte NaOH em água (Fig. J.3) como

$$HCN(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CN^-(aq)$$

De forma semelhante, a equação iônica simplificada da reação da base fraca amônia com o ácido forte HCl é

$$NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$$

TESTE J.2A Que soluções ácidas e básicas você usaria para preparar o nitrato de rubídio? Escreva a equação química da neutralização.

[*Resposta*: $HNO_3(aq) + RbOH(aq) \longrightarrow RbNO_3(aq) + H_2O(l)$]

TESTE J.2B Escreva a equação química da reação de neutralização que produz fosfato de cálcio.

Em uma reação de neutralização em água, um ácido reage com uma base para produzir um sal e água. O resultado da reação entre soluções de um ácido forte e uma base forte é a formação de água a partir de íons hidrônio e íons hidróxido.

$HCN(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CN^-(aq)$

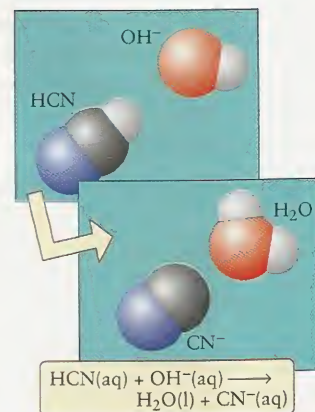



FIGURA J.3 A equação iônica simplificada da neutralização de HCN, um ácido fraco, pela base forte NaOH, nos diz que o íon hidróxido extrai o íon hidro-gênio de uma molécula ácida.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Descrever as propriedades químicas dos ácidos e bases (Seção J.1).
- ❑ 2 Classificar as substâncias como ácidos e bases (Teste J.1).
- ❑ 3 Identificar ácidos e bases fortes comuns (Tabela J.1).
- ❑ 4 Prever o resultado de reações de neutralização e escrever suas equações químicas (Teste J.2).

EXERCÍCIOS

J.1 Identifique os seguintes como um ácido ou uma base de Brønsted: (a) NH_3; (b) HCl; (c) NaOH; (d) H_2SO_4; (e) $Ba(OH)_2$

J.2 Classifique cada um dos seguintes como um ácido ou uma base de Brønsted: (a) HNO_3; (b) CH_3NH_2, um derivado da amônia; (c) CH_3COOH; (d) KOH; (e) $HClO_4$.

J.3 Escreva a equação global, a equação iônica completa e a equação iônica simplificada das seguintes reações ácido-base. Se uma substância for um ácido ou base fraca, deixe-a na forma molecular ao escrever as equações.
(a) $HF(aq) + NaOH(aq) \rightarrow$
(b) $(CH_3)_3N(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow$
(c) $LiOH(aq) + HI(aq) \rightarrow$

J.4 Escreva a equação global, a equação iônica completa e a equação iônica simplificada das seguintes reações ácido-base. Se uma substância for um ácido ou base fraca, deixe-a na forma molecular ao escrever as equações.
(a) $H_3PO_4(aq) + KOH(aq) \rightarrow$
(Ácido fosfórico, H_3PO_4, é um ácido triprótico. Escreva a equação da reação completa com KOH.)
(b) $Ba(OH)_2(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow$
(c) $Mg(OH)_2(s) + HClO_3(aq) \rightarrow$

J.5 Selecione um ácido e uma base para uma reação de neutralização que leva à formação de (a) brometo de potássio; (b) nitrito de zinco; (c) cianeto de cálcio, $Ca(CN)_2$; (d) fosfato de potássio. Escreva a equação balanceada de cada reação.

J.6 Identifique o sal produzido na reação de neutralização entre (a) hidróxido de potássio e ácido acético, CH_3COOH; (b) amônia e ácido iodídrico; (c) hidróxido de bário e ácido sulfúrico (ambos os átomos H reagem); (d) hidróxido de sódio e ácido cianídrico, HCN. Escreva a equação iônica completa de cada reação.

J.7 Identifique o ácido e a base nas seguintes reações:
(a) $CH_3NH_2(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow CH_3NH_3^+(aq) + H_2O(l)$
(b) $C_2H_5NH_2(aq) + HCl(aq) \rightarrow C_2H_5NH_3^+(aq) + Cl^-(aq)$
(c) $2\,HI(aq) + CaO(s) \rightarrow CaI_2(aq) + H_2O(l)$

J.8 Identifique o ácido e a base nas seguintes reações:
(a) $CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$
(b) $(CH_3)_3N(aq) + HCl(aq) \rightarrow (CH_3)_3NH^+(aq) + Cl^-(aq)$
(c) $O^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2\,OH^-(aq)$

J.9 Pediram-lhe que identificasse o composto X, extraído de uma planta apreendida por um guarda alfândegário. Após alguns testes, você obteve os seguintes resultados. O composto X é um sólido branco cristalino. Uma solução de X em água muda para vermelho o tornassol e conduz mal eletricidade, mesmo em altas concentrações de X. A adição de hidróxido de sódio provoca uma reação química e a solução passa a conduzir bem eletricidade. A análise elementar de X fornece a composição em percentagem de massa que é 26,68% C e 2,239% H, o restante sendo oxigênio. O espectro de massas de X dá a massa molar 90,0 $g\cdot mol^{-1}$. (a) Escreva a fórmla empírica de X. (b) Escreva a fórmula molecular de X. (c) Escreva a equação química balanceada e a equação iônica simplificada da reação de X com hidróxido de sódio. (Imagine que X tem dois átomos de hidrogênio ácidos.)

J.10 (a) O fósforo branco, cuja fórmula é P_4, queima no ar para dar o composto A, no qual a percentagem em massa do fósforo é 43,64% e, o restante, oxigênio. O espectro de massas de A dá a massa molar 283,9 $g\cdot mol^{-1}$. Escreva a fórmula molecular do composto A. (b) O composto A reage com água para formar um composto B, que torna vermelho o tornassol e cuja composição em percentagem de massa é 3,087% H e 31,60% P, o restante sendo oxigênio. O espec-

tro de massas de B dá a massa molar 97,99 $g \cdot mol^{-1}$. Escreva a fórmula molecular de B. (c) O composto B reage com uma solução de hidróxido de cálcio em água para formar C, um precipitado branco. Escreva equações químicas balanceadas para as reações dos ítens (a), (b) e (c).

J.11 Em cada um dos seguintes sais, um dos dois, o cátion ou o ânion, é um ácido fraco ou uma base fraca. Escreva a equação química da reação de transferência do próton entre esse cátion, ou ânion, e a água. (a) NaC_6H_5O; (b) KClO; (c) C_5H_5NHCl; (d) NH_4Br.

J.12 $C_6H_5NH_3Cl$ é um um sal cloreto com um cátion ácido. (a) Se 50,0 g de $C_6H_5NH_3Cl$ são dissolvidos em água para preparar uma solução, qual é a molaridade inicial do cátion? (b) Escreva a equação química da reação de transferência de próton do cátion para a água. Identifique o ácido e a base nessa reação.

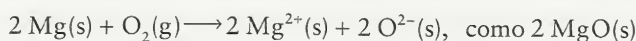
J.13 Na_3AsO_4 é um sal de uma base fraca que pode aceitar mais de um próton. (a) Escreva as equações químicas da transferência em seqüência de próton entre o ânion e a água. Identifique o ácido e a base em cada reação. (b) Se 35,0 g de Na_3AsO_4 são dissolvidos em água para preparar 250,0 ml de solução, quantos mols de cátions sódio estão na solução?

K REAÇÕES REDOX

As reações redox formam a terceira das classes principais das reações químicas. Elas são extraordinariamente versáteis. Muitas reações comuns, como a combustão, a corrosão, a fotossíntese, o metabolismo dos alimentos e a extração de metais de minérios parecem completamente diferentes, mas, ao examinar essas reações ao nível molecular, sob a óptica de um químico, pode-se ver que elas são exemplos de um único tipo de processo.

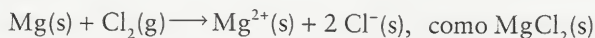
K.1 Oxidação e Redução

Examinemos algumas reações para ver o que elas têm em comum. Vejamos, em primeiro lugar, a reação entre magnésio e oxigênio, que produz óxido de magnésio (Fig. K.1). Essa é a reação usada em fogos de artifício, para produzir faíscas brancas. Ela é também usada, menos agradavelmente, em munição traçadora e em dispositivos incendiários. A reação entre o magnésio e o oxigênio é um exemplo clássico de *reação de oxidação*, que, no sentido original do termo, significa "reação com o oxigênio". Durante a reação, os átomos Mg do magnésio sólido perdem elétrons para formar íons Mg^{2+} e os átomos O do oxigênio molecular ganham elétrons para formar íons O^{2-}:

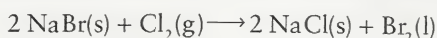
$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Mg^{2+}(s) + 2\,O^{2-}(s), \quad \text{como } 2\,MgO(s)$$

Uma reação semelhante acontece quando magnésio reage com cloro para produzir cloreto de magnésio:

$$Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Mg^{2+}(s) + 2\,Cl^-(s), \quad \text{como } MgCl_2(s)$$

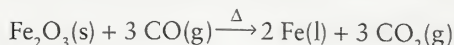
FIGURA K.1 Exemplo de reação de oxidação: o magnésio queima com chama brilhante no ar. O magnésio se oxida tão facilmente que ele também queima com chama brilhante na água e no dióxido de carbono. É por isso que os incêndios que envolvem magnésio são muito difíceis de apagar.

Lab Video Figura K.1 Reações do magnésio e oxigênio
Media Link

Como o *padrão* de reação é o mesmo, faz sentido interpretar a segunda reação como uma "oxidação" do magnésio embora o oxigênio não esteja envolvido. Nos dois casos, há o aspecto comum da perda de elétrons do magnésio e sua transferência para outro reagente. A transferência de elétrons de uma espécie para outra é hoje reconhecida como a etapa essencial da oxidação. Os químicos definem **oxidação** como a perda de elétrons, desconsiderando as espécies para as quais os elétrons migram.

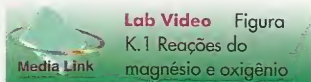
Podemos reconhecer a perda de elétrons observando o aumento da carga de uma espécie. Essa regra também se aplica a ânions, como na oxidação dos íons brometo (carga −1) a bromo (carga 0) em uma reação usada comercialmente na obtenção de bromo (Fig. K.2):

$$2\,NaBr(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NaCl(s) + Br_2(l)$$

Aqui, o íon brometo (como brometo de sódio) é oxidado a bromo pelo gás cloro.

Originalmente, o nome *redução* referia-se à extração de um metal de seu óxido, comumente pela reação com hidrogênio, carbono ou monóxido de carbono. Um exemplo é a redução do óxido de ferro(III) pelo monóxido de carbono na produção de aço:

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g)$$

Nessa reação, um óxido de um elemento converte-se no elemento livre, o oposto da oxidação. Na redução do óxido de ferro(III), os íons Fe^{3+} de Fe_2O_3 são convertidos em átomos Fe, com carga zero, ao ganhar elétrons para neutralizar as cargas positivas. Este é o padrão comum a todas as reduções: em uma **redução**, um átomo *ganha* elétrons de outra espécie. Sempre que a carga de uma espécie diminui (como de Fe^{3+} para Fe), dizemos que houve redução. A mesma regra se aplica se a carga é negativa. Assim, quando cloro converte-se em íons cloro na reação

$$2\,NaBr(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NaCl(s) + Br_2(l)$$

a carga diminui de 0 (em Cl_2) a −1 (em Cl^-) e dizemos que o cloro se reduziu.

TESTE K.1A Identifique as espécies que foram oxidadas ou reduzidas na reação 3 $Ag^+(aq)$ + Al(s) → 3 Ag(s) + $Al^{3+}(aq)$.

[*Resposta*: Al(s) se oxidou e $Ag^+(aq)$ se reduziu]

TESTE K.1B Identifique as espécies que foram oxidadas ou reduzidas na reação 2 $Cu^+(aq)$ + $I_2(s)$ → 2 $Cu^{2+}(aq)$ + 2 $I^-(aq)$.

Vimos que a oxidação é o processo de perda de elétrons e a redução, o de ganho de elétrons. Ora, os elétrons são partículas reais e não podem ser "perdidas"; portanto, *sempre que, em uma reação, uma espécie se oxida, outra tem de se reduzir*. A oxidação e a redução consideradas separadamente é como bater palmas com uma só mão: uma transferencia precisa ocorrer juntamente com a outra, para que a reação possa acontecer. Por isto, na reação entre cloro e brometo de sódio, os íons brometo são oxidados e as moléculas de cloro são reduzidas. Como a oxidação e a redução estão sempre juntas, os químicos utilizam o termo **reações redox**, isto é, reações de oxidação-redução, sem separar as reações de oxidação das reações de redução.

Oxidação é a perda de elétrons, redução é o ganho de elétrons. A reação redox é a combinação de oxidação e redução.

FIGURA K.2 Quando se borbulha cloro em uma solução de íons brometo, ele os oxida a bromo, o que colore a solução de marrom avermelhado.

K.2 Números de Oxidação: Seguindo os Elétrons

Para reconhecer as reações redox é preciso decidir se os elétrons migraram de uma espécie a outra. No caso de íons monoatômicos, a perda ou o ganho de elétrons é fácil de identificar, porque podemos monitorar as cargas das espécies. Por isso, quando íons Br^- se convertem em átomos de bromo (nas moléculas Br^2), sabemos que cada Br^- perdeu um elétron e, portanto, foi oxidado. Quando O_2 forma íons óxido, O^{2-}, sabemos que o oxigênio ganha elétrons e, portanto, foi reduzido. A dificuldade aparece quando a transferência de elétrons é acompanhada pela transferência de átomos. O cloro, por exemplo, ele é oxidado ou é reduzido quando se converte a íons hipoclorito, ClO^-?

Os químicos encontraram uma maneira de seguir o caminho dos elétrons atribuindo um "número de oxidação" a cada elemento. O **número de oxidação** é definido do seguinte modo:

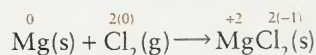
Esse conceito foi visto na seção D.1

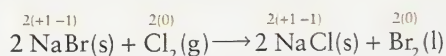
A oxidação corresponde ao *aumento* no número de oxidação.

A redução corresponde à *diminuição* no número de oxidação.

Uma reação redox, portanto, é qualquer reação na qual os números de oxidação se alteram.

O número de oxidação de um elemento em um íon monoatômico é igual a sua carga. Assim, o número de oxidação do magnésio é +2 nos íons Mg^{2+} e o número de oxidação do cloro é −1 nos íons Cl^-. O número de oxidação de um elemento na forma elementar é 0. Por isso, o metal magnésio tem número de oxidação 0 e o cloro das moléculas Cl^2 também. Quando o magnésio se combina com o cloro, os números de oxidação mudam:

$$\overset{0}{Mg}(s) + \overset{2(0)}{Cl_2}(g) \longrightarrow \overset{+2}{Mg}\overset{2(-1)}{Cl_2}(s)$$

Pode-se ver que o magnésio se oxidou e o cloro se reduziu. De forma semelhante, na reação entre o brometo de sódio e o cloro,

$$2\,\overset{2(+1\;-1)}{NaBr}(s) + \overset{2(0)}{Cl_2}(g) \longrightarrow 2\,\overset{2(+1\;-1)}{NaCl}(s) + \overset{2(0)}{Br_2}(l)$$

Nessa reação, o bromo se oxida e o cloro se reduz. Os íons sódio não se alteram.

Quando um elemento participa de um composto ou íon poliatômico, fixamos seu número de oxidação usando o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas K.1. Você ouvirá os químicos falarem em "números de oxidação" e em "estados de oxidação". O *número* de oxidação é o número fixado de acordo com as regras mencionadas na Caixa de Ferramentas K.1. O **estado de oxidação** é a condição real de uma espécie com um dado número de oxidação. Então, um elemento *tem* um certo número de oxidação e *está* no estado de oxidação correspondente. Por exemplo, Mg^{2+} está no estado de oxidação +2 do magnésio e, neste estado, o magnésio tem número de oxidação +2.

CAIXA DE FERRAMENTAS K.1

COMO ATRIBUIR OS NÚMEROS DE OXIDAÇÃO

BASE CONCEITUAL

Para atribuir um número de oxidação a um elemento, imaginamos que os átomos de uma molécula, fórmula unitária ou íon poliatômico estão na forma iônica (mesmo que não seja o caso). O número de oxidação é, então, a carga de cada "ion". O "ânion" é usualmente oxigênio como O^{2-} ou o elemento mais à direita na tabela periódica (na verdade, o elemento mais *eletronegativo*; veja a Seção 2.13). Depois, então, atribuímos aos outros átomos cargas que balanceiam a carga dos "ânions".

PROCEDIMENTO

Para atribuir um número de oxidação a um elemento, começamos com duas regras simples:

1 O número de oxidação de um elemento não-combinado com outros elementos é zero.

2 A soma dos números de oxidação de todos os átomos em uma espécie é igual a sua carga total.

Os números de oxidação dos elementos nos compostos que vamos encontrar neste estágio do texto são atribuídos usando-se essas duas regras em conjunto com os seguintes valores específicos:

- O número de oxidação do hidrogênio é +1 quando combinado com não-metais e −1 em combinação com metais.
- O número de oxidação dos elementos dos Grupos 1 e 2 é igual ao número do seu grupo.
- O número de oxidação de todos os halogênios é −1, exceto quando o halogênio está combinado com o oxigênio ou outro halogênio mais alto do grupo. O número de oxidação do flúor é −1 em todos seus compostos.
- O número de oxidação do oxigênio é −2 na maior parte de seus compostos. As exceções são seus compostos com flúor (caso em que vale a regra anterior) e em peróxidos (O_2^{2-}), superóxidos (O_2^-) e ozonídeos (O_3^-), nos quais valem as duas primeiras regras.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo K.1.

EXEMPLO K.1 Amostra de exercício: Determinação de números de oxidação

Determine os números de oxidação do enxofre em (a) SO_2 e (b) SO_4^{2-}.

SOLUÇÃO Primeiro, representamos o número de oxidação do enxofre por x. O número de oxidação do oxigênio é −2 nos dois compostos. (a) Pela regra 2, a soma dos números de oxidação dos átomos em um composto deve ser 0:

[Número de oxidação de S] + [2 × (número de oxidação de O)] = 0

Isto é,

$$\underset{\text{S}}{x} + [\underset{\text{2 O}}{2 \times (-2)}] = \underset{\text{carga zero em moléculas neutras}}{0}$$

Portanto, o número de oxidação do enxofre em SO_2 é $x = +4$.

(b) Pela regra 2, a soma dos números de oxidação dos átomos no íon é −2; então,

$$\underset{\text{S}}{x} + [\underset{\text{4 O}}{4 \times (-2)}] = \underset{\text{carga total do íon}}{-2}$$

Portanto, $x = +6$. Conclui-se que o enxofre está mais oxidado no íon sulfato do que no dióxido de enxofre.

TESTE K.2A Encontre os números de oxidação do enxofre, do fósforo e do nitrogênio em (a) H_2S; (b)P_4O_6; (c)NO_3^-, respectivamente.

[*Resposta*: (a) −2; (b) +3; (c) +5]

TESTE K.2B Encontre os números de oxidação do enxofre, do nitrogênio e do cloro em (a) SO_3^{2-}; (b)NO_2^-; (c)$HClO_3$, respectivamente.

A oxidação aumenta o número de oxidação de um elemento. A redução diminui o número de oxidação do elemento.

K.3 Oxidantes e Redutores

A espécie que *provoca* a oxidação em uma reação redox é chamada de **agente oxidante** (ou, simplesmente, "oxidante"). Ao agir, o oxidante aceita os elétrons liberados pelas espécies que

se oxidam. Em outras palavras, o oxidante contém um elemento no qual o número de oxidação *diminui* (Fig. K.3). Em outras palavras,

- O oxidante em uma reação redox é a espécie que é reduzida.

Por exemplo, o oxigênio remove elétrons do magnésio. Como o oxigênio aceita esses elétrons, seu número de oxidação diminui de 0 a −2 (uma redução). O oxigênio é, portanto, o oxidante nessa reação. Os oxidantes podem ser elementos, íons ou compostos.

A espécie que produz redução é chamado de **agente redutor** (ou, simplesmente, "redutor"). Como o redutor fornece os elétrons para a espécie que está sendo reduzida, o redutor perde elétrons. Isto é, o redutor contém um elemento no qual o número de oxidação *aumenta* (Fig. K.4). Em outras palavras,

- O agente redutor em uma reação redox é a espécie que é oxidada.

Por exemplo, o metal magnésio fornece elétrons ao oxigênio, provocando a redução do oxigênio. Quando os átomos de magnésio perdem elétrons, o número de oxidação do magnésio aumenta de 0 a +2 (uma oxidação). Ele é o redutor na reação entre o magnésio e o oxigênio.

Para identificar o redutor e o oxidante em uma reação redox, é necessário comparar os números de oxidação dos elementos antes e depois da reação, para ver o que mudou. O reagente que contém um elemento que é reduzido na reação é o agente oxidante, e o reagente que contém um elemento que é oxidado é o agente redutor. Por exemplo, quando um pedaço de zinco é colocado em uma solução de cobre(II) (Fig. K.5), a reação é

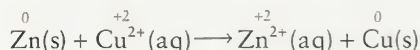
$$\overset{0}{Zn}(s) + \overset{+2}{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow \overset{+2}{Zn}^{2+}(aq) + \overset{0}{Cu}(s)$$

O número de oxidação do zinco aumenta de 0 a +2 (oxidação) e o do cobre diminui de +2 a 0 (redução). Portanto, como o zinco se oxida, o metal zinco é o redutor nessa reação, e, como o cobre se reduz, o íon cobre(II) é o oxidante.

FIGURA K.3 O agente oxidante (à direita) é a espécie que contém o elemento cujo número de oxidação diminui. Aqui, vemos como o número de oxidação da espécie à esquerda aumenta quando o agente oxidante ganha elétrons.

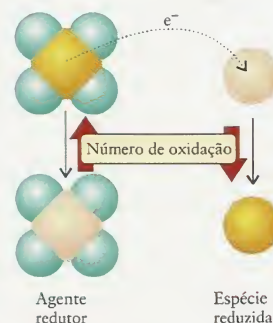



FIGURA K.4 O agente redutor (à esquerda) é a espécie que contém o elemento cujo número de oxidação aumenta. Aqui, vemos como o número de oxidação da espécie à direita diminui quando o agente redutor perde elétrons.

EXEMPLO K.2 Identificação dos oxidantes e redutores

Identifique o oxidante e o redutor na seguinte reação:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\,Fe^{2+}(aq) + 14\,H^+(aq) \longrightarrow 6\,Fe^{3+}(aq) + 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$$

ESTRATÉGIA Determine os números de oxidação dos elementos que participam da reação. O oxidante é a espécie que contém um elemento que se reduz. O redutor é a espécie que contém um elemento que se oxida.

SOLUÇÃO Vejamos as alterações sofridas pelos elementos crômio e ferro, separadamente.

Etapa 1 Determine os números de oxidação do crômio.

Como reagente (em $Cr_2O_7^{2-}$): Façamos o número de oxidação de Cr igual a x. Temos, então,

$$\underset{Cr_2O_7^{2-}}{2x} + \underset{Cr_2O_7^{2-}}{[7 \times (-2)]} = \underset{Cr_2O_7^{2-}}{-2},$$

$$\text{ou } 2x - 14 = -2$$

FIGURA K.5 Quando uma fita de zinco é colocada em uma solução que contém íons Cu^{2+}, a solução azul lentamente se descora e o metal cobre deposita-se sobre o zinco. A expansão mostra que, nessa reação redox, o metal zinco reduz os íons Cu^{2+} a cobre metálico e os íons Cu^{2+} oxidam o metal zinco a íons Zn^{2+}.

	O número de oxidação de Cr em $Cr_2O_7^{2-}$ é $x = +6$. Como produto (Cr^{+3}): o número de oxidação é +3.
Etapa 2 Decida se Cr se oxida ou se reduz.	Como $\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-} \rightarrow 2\,\overset{+3}{Cr^{3+}}$, o número de oxidação de Cr diminui de +6 a +3; logo, Cr se reduz e o íon dicromato é o oxidante.
Etapa 3 Determine os números de oxidação do ferro.	Como reagente (Fe^{2+}): o número de oxidação é +2. Como produto (Fe^{+3}): o número de oxidação é +3.
Etapa 4 Decida se Fe se oxida ou se reduz.	Como $\overset{+2}{Fe^{2+}} \rightarrow \overset{+3}{Fe^{3+}}$, o número de oxidação de Fe aumenta de +2 a +3; logo Fe se oxida e o íon ferro(II) é o redutor.

TESTE K.3A No processo de Claus usado na recuperação de enxofre do gás natural e do petróleo, o sulfeto de hidrogênio, H_2S, reage com dióxido de enxofre, SO_2, para formar enxofre elementar e água: $2\,H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3\,S(s) + 2\,H_2O(l)$. Identifique o oxidante e o redutor.

[*Resposta*: H_2S é o redutor; SO_2 é o oxidante]

TESTE K.3B O ácido sulfúrico reage com iodeto de sódio para dar iodato de sódio e dióxido de enxofre. Identifique o oxidante e o redutor nessa reação.

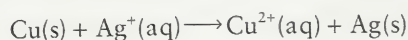
A oxidação é produzida por um agente oxidante, uma espécie que contém um elemento que se reduz. A redução é produzida por um agente redutor, uma espécie que contém um elemento que se oxida.

K.4 Balanceamento de Equações Redox Simples

Como os elétrons não podem ser perdidos nem criados em uma reação química, todos os elétrons perdidos pela espécie que está sendo oxidada se transferem para a espécie que está sendo reduzida. Logo, a carga total dos reagentes deve ser igual à carga total dos produtos. Assim, ao balancear a equação química de uma reação redox, temos de balancear as cargas e os átomos.

Vejamos, por exemplo, a equação iônica simplificada da oxidação do metal cobre a íons cobre(II) pelos íons prata (Fig. K.6):

$$Cu(s) + Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Ag(s)$$

⚠

À primeira vista, a equação parece estar balanceada, porque número de átomos de cada espécie é igual dos dois lados. Entretanto, o átomo de cobre perdeu dois elétrons e o átomo de prata ganhou só um. Para balancear os elétrons, é preciso balancear a carga e escrever

$$Cu(s) + 2\,Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$$

TESTE K.4A Quando o metal estanho é colocado em contato com uma solução de íons Fe^{3+}, ele reduz o ferro a ferro(II) e se oxida a íons estanho(II). Escreva a equação iônica simplificada da reação.

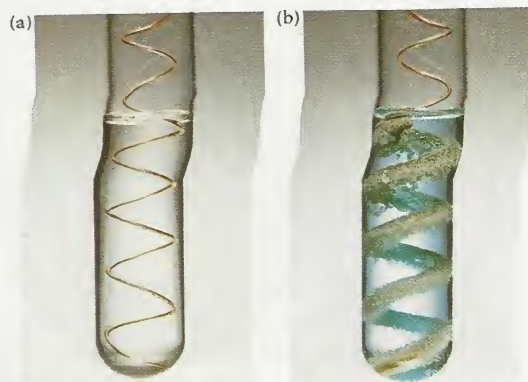
[*Resposta*: $Sn(s) + 2\,Fe^{3+}(aq) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + 2\,Fe^{2+}(aq)$]

TESTE K.4B Os íons cério(IV), em água, oxidam íons iodeto a iodo diatômico sólido e se reduzem a íons cério(III). Escreva a equação iônica simplificada da reação.

Na reação do metal cobre com os íons prata, os íons prata são reduzidos antes ou depois de se depositarem sobre o cobre?

(a) (b)

FIGURA K.6 *(a) Uma solução de nitrato de prata é incolor.* (b) Algum tempo depois que um fio de cobre é mergulhado nela, a solução adquire a cor azul do cobre(II) e formam-se cristais do metal prata na superfície do fio.

Lab Video Figura K.6 Reacão dos íons prata com o metal cobre
Media Link

Algumas reações redox, particularmente as que envolvem oxoânions, têm equações químicas complexas que requerem procedimentos especiais para o balanceamento. Encontraremos exemplos no Capítulo 12 e veremos como balanceá-las.

No balanceamento de uma equação química de uma reação redox que envolve íons, a carga total de cada lado também deve estar balanceada.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Determinar o número de oxidação de um elemento (Caixa de Ferramentas K.1 e Exemplo K.1).
- ❑ 2 Identificar o oxidante e o redutor em uma reação (Exemplo K.2).
- ❑ 3 Escrever e balancear as equações químicas de reações redox simples (Teste K.4).

EXERCÍCIOS

K.1 Escreva equações balanceadas para as seguintes reações redox simplificadas:
(a) $NO_2(g) + O_3(g) \rightarrow N_2O_5(g) + O_2(g)$
(b) $S_8(s) + Na(s) \rightarrow Na_2S(s)$
(c) $Cr^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$
(d) $As(s) + Cl_2(g) \rightarrow AsCl_3(l)$

K.2 Escreva equações balanceadas para as seguintes reações redox simplificadas:
(a) $Hg^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Hg_2^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq)$
(b) $Pt^{4+}(aq) + H_2(g) \rightarrow Pt^{2+}(aq) + H^+(aq)$
(c) $Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Fe(s) + Al_2O_3(s)$
(d) $La(s) + Br_2(l) \rightarrow LaBr_3(s)$

K.3 Escreva as equações balanceadas para as seguintes reações redox:
(a) Deslocamento do íon cobre(II) de uma solução pelo metal magnésio: $Mg(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + Cu(s)$
(b) Formação do íon ferro(III) na seguinte reação: $Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$
(c) Síntese do cloreto de hidrogênio a partir de seus elementos: $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$
(d) Formação de ferrugem (uma equação simplificada): $Fe(s) + O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$

K.4 Determine o número de oxidação do elemento em itálico nos seguintes compostos: (a) $\mathit{S}OCl_2$; (b) $\mathit{Se}O_3$; (c) N_2O_5; (d) $\mathit{N}O_2$; (e) $H\mathit{Br}O_2$; (f) $\mathit{Xe}F_2$.

K.5 Determine o número de oxidação do elemento em itálico nos seguintes compostos: (a) $H_2\mathit{C}O_3$; (b) $\mathit{Ge}O_2$; (c) N_2H_4; (d) P_4O_{10}; (e) S_2Cl_2; (f) P_4.

K.6 Identifique o número de oxidação do elemento em itálico em cada íon: (a) $\mathit{Al}O_2^-$; (b) $\mathit{N}O_2^-$; (c) $\mathit{S}O_3^{2-}$; (d) $\mathit{Ni}Cl_4^{2-}$; (e) $\mathit{Br}F_3^+$.

K.7 Identifique o número de oxidação do elemento em itálico em cada íon: (a) $\mathit{Zn}(OH)_4^{2-}$; (b) $\mathit{Pd}Cl_4^{2-}$; (c) $\mathit{U}O_2^{2+}$; (d) $\mathit{Si}F_6^{2-}$; (e) $\mathit{I}O^-$.

K.8 Alguns compostos de hidrogênio e oxigênio são exceções à observação comum que H tem número de oxidação +1 e que o oxigênio tem número de oxidação −2. Considerando que cada metal tem o número de oxidação de seu íon mais comum, encontre os números de oxidação de H e O nos seguintes compostos: (a) KO_2; (b) $LiAlH_4$; (c) Na_2O_2; (d) NaH; (e) KO_3.

K.9 Identifique, nas seguintes reações redox, a substância oxidada e a substância reduzida pela variação dos números de oxidação.
(a) $CH_3OH(aq) + O_2(g) \rightarrow HCOOH(aq) + H_2O(l)$
(b) $2\,MoCl_5(s) + 5\,Na_2S(s) \rightarrow 2\,MoS_2(s) + 10\,NaCl(s) + S(s)$
(c) $3\,Tl^+(aq) \rightarrow 2\,Tl(s) + Tl^{3+}(aq)$

K.10 Use números de oxidação, em cada uma das seguintes reações, para identificar a substância oxidada e a substância reduzida.
(a) Produção de iodo a partir da água do mar:
$Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2\,Cl^-(aq)$
(b) Reação de preparação de um alvejante:
$Cl_2(g) + 2\,NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + NaOCl(aq) + H_2O(l)$
(c) Reação de destruição do ozônio na estratosfera:
$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$

K.11 Qual destes você esperaria que fosse o oxidante mais forte? Explique seu raciocínio. (a) Cl_2 ou Cl^-; (b) N_2O_5 ou N_2O.

K.12 Qual destes você esperaria que fosse o oxidante mais forte? Explique seu raciocínio. (a) KBrO ou $KBrO_3$; (b) MnO_4^- ou Mn^{2+}.

K.13 Identifique o oxidante e o redutor em cada uma das seguintes reações:
(a) $Zn(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$, um método de preparar o gás H_2 no laboratório
(b) $2\,H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3\,S(s) + 2\,H_2O(l)$, uma reação usada para produzir enxofre a partir de sulfeto de hidrogênio, o "gás azedo" do gás natural
(c) $B_2O_3(s) + 3\,Mg(s) \rightarrow 2\,B(s) + 3\,MgO(s)$, um método de preparação do boro elementar

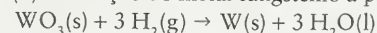
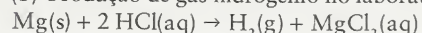
K.14 Identifique o oxidante e o redutor em cada uma das seguintes reações:
(a) $2\,Al(l) + Cr_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 2\,Cr(l)$, um exemplo de uma reação termita usada para obtenção de alguns metais a partir e seus minérios
(b) $6\,Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2\,Li_3N(s)$, uma reação que mostra a semelhança entre o lítio e o magnésio
(c) $2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,SiO_2(s) + 10\,C(s) \rightarrow P_4(g) + 6\,CaSiO_3(s) + 10\,CO(g)$, uma reação de preparação do elemento fósforo

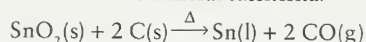
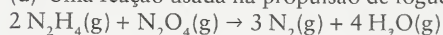
K.15 Você escolheria um oxidante ou um redutor para fazer as seguintes conversões?
(a) $ClO_3^-(aq) \rightarrow ClO_2(g)$
(b) $SO_4^{2-}(aq) \rightarrow S^{2-}(aq)$
(c) $Mn^{2+}(aq) \rightarrow MnO_2(s)$
(d) HCHO (formaldeído) → HCOOH (ácido fórmico)

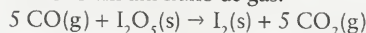
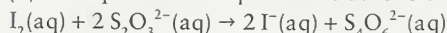
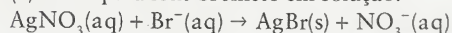
K.16 A produção industrial do metal sódio e do gás cloro usa o processo de Downs, a eletrólise do cloreto de sódio fundido

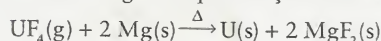
(Capítulo 12). Escreva uma equação balanceada para a produção dos dois elementos a partir do cloreto de sódio fundido. Que elemento é produzido pela oxidação e pela redução?

K.17 Identifique o oxidante e o redutor em cada uma das seguintes reações:

(a) Produção do metal tungstênio a partir de seu óxido:
$WO_3(s) + 3\,H_2(g) \rightarrow W(s) + 3\,H_2O(l)$

(b) Produção de gás hidrogênio no laboratório:
$Mg(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow H_2(g) + MgCl_2(aq)$

(c) Produção do metal estanho a partir do óxido de estanho(IV), o mineral cassiterita:

$$SnO_2(s) + 2\,C(s) \xrightarrow{\Delta} Sn(l) + 2\,CO(g)$$

(d) Uma reação usada na propulsão de foguetes:
$2\,N_2H_4(g) + N_2O_4(g) \rightarrow 3\,N_2(g) + 4\,H_2O(g)$

K.18 Classifique as seguintes reações como de precipitação, neutralização ácido-base ou redox. Se for uma reação de precipitação, escreva a equação iônica. Se for uma reação de neutralização, identifique o ácido e a base. Se for uma reação redox, identifique o oxidante e o redutor.

(a) Reação usada para medir a concentração de monóxido de carbono em um fluxo de gás:
$5\,CO(g) + I_2O_5(s) \rightarrow I_2(s) + 5\,CO_2(g)$

(b) Teste para medir a quantidade de iodo em uma amostra:
$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$

(c) Teste para íons brometo em solução:
$AgNO_3(aq) + Br^-(aq) \rightarrow AgBr(s) + NO_3^-(aq)$

(d) Aquecimento do tetrafluoreto de urânio com magnésio, um dos estágios da purificação do metal urânio:

$$UF_4(g) + 2\,Mg(s) \xrightarrow{\Delta} U(s) + 2\,MgF_2(s)$$

K.19 O nitrogênio do ar de um foguete interplanetário perde-se gradualmente por vasamento e tem de ser substituído. Uma das maneiras é guardar nitrogênio na forma de hidrazina, $N_2H_4(l)$, que libera nitrogênio com facilidade por aquecimento. A amônia produzida pode ser ainda processada para dar mais nitrogênio: $N_2H_4(l) \rightarrow NH_3(g) + N_2(g)$. (a) Balanceie a equação. (b) Dê o número de oxidação do nitrogênio em cada composto. (c) Identifique o agente oxidante e o agente redutor. (d) Considerando que 28 g do gás nitrogênio ocupam 24 l na temperatura e na pressão normal, que volume de gás nitrogênio pode ser obtido de 1 l de hidrazina? (A densidade da hidrazina é 1,004 $g \cdot cm^{-3}$ na temperatura normal.)

K.20 (a) Determine e coloque em uma tabela os números de oxidação máximos (mais positivo) e mínimos (mais negativos) dos elementos dos primeiros sete grupos principais. (*Sugestão*: Números máximos de oxidação são encontrados com freqüência no oxoânion que tem o maior número de átomos de oxigênio. Para os números mínimos de oxidação, consulte a Fig. C.6. (b) Descreva as tendências que você encontrou nos dados.

K.21 Uma mistura de 50,0 g de $Cr(NO_3)_2$ e60,0 g de $CuSO_4$ é dissolvida em água para a preparação de 250,0 ml de solução, na qual os cátions reagem. Na reação forma-se o metal cobre e cada íon crômio perde um elétron. (a) Escreva a equação iônica simplificada. (b) Qual é o número de elétrons transferido na equação balanceada escrita com os menores coeficientes inteiros? (c) Quais são as concentrações molares dos dois ânions?

K.22 As manchas da prataria são Ag_2S. (a) Quando a prataria fica manchada, o metal é oxidado ou reduzido? Responda essa questão usando os números de oxidação. (b) Se uma barra de prata é coberta com 5,0 g de sulfeto, que quantidade (em mols) de átomos de prata foi oxidada ou reduzida? (c) Que quantidade (em mols) de elétrons foi transferida na parte (b)?

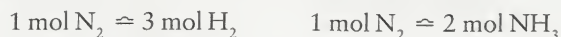
L ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES

O termo *quimicamente equivalente* refere-se apenas às quantidades relativas em uma reação química específica. Reações diferentes implicam em relações estequiométricas diferentes.

A interpretação quantitativa das reações químicas é a parte da química chamada de **estequiometria das reações.** Vimos, na Seção H, que um coeficiente estequiométrico de uma reação química informa a quantidade relativa (número de mols) de uma substância que reage ou é produzida. Assim, os coeficientes estequiométricos de

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

informam que, quando 1 mol N_2 reage, produzem-se 2 mols NH_3 e que 3 mols H_2 serão consumidos. Resumimos essa informação escrevendo

$$1\ mol\ N_2 \simeq 3\ mol\ H_2 \qquad 1\ mol\ N_2 \simeq 2\ mol\ NH_3$$

O sinal $\simeq$ é lido como "é quimicamente equivalente a" e essas expressões são chamadas de **relações estequiométricas.**

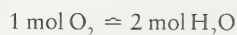
L.1 Predições Mol a Mol

A estequiometria tem aplicações práticas importantes, como a predição da quantidade de produto que se forma em uma reação. Na célula a combustível de um ônibus espacial, por exemplo, oxigênio reage com hidrogênio para produzir água, que é essencial à vida (Fig. L.1). Vejamos os cálculos que os projetistas da missão teriam de fazer para descobrir a quantidade de água formada quando 0,25 mol O_2 reagem com o gás hidrogênio.

Primeiro, escrevemos a equação química da reação

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

FIGURA L.1 Uma das três células a combustível de hidrogênio-oxigênio usadas no ônibus espacial para fornecer eletricidade e água potável para o suporte da vida.

Em seguida, resumimos a informação de que 1 mol O_2 reage para formar 2 mols H_2O, escrevendo a relação estequiométrica entre o oxigênio (a substância dada) e a água (a substância desejada):

$$1 \text{ mol } O_2 \simeq 2 \text{ mol } H_2O$$

Depois, usamos a relação estequiométrica para obter o fator de conversão que relaciona as duas substâncias:

$$\frac{\text{Substância desejada}}{\text{Substância dada}} = \frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } O_2}$$

Este fator, comumente chamado de **razão molar** da reação, permite relacionar a quantidade de moléculas O_2 consumidas à quantidade de moléculas H_2O produzidas. A razão molar é usada da mesma maneira que o fator de conversão de unidades, como ilustrado no Apêndice 1B:

$$\text{Quantidade de } H_2O \text{ produzida (mol)} = (0{,}25 \text{ mol } O_2) \times \left(\frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } O_2}\right)$$
$$= 0{,}50 \text{ mol } H_2O$$

Observe que a unidade *mol* e as espécies (neste caso, moléculas O_2) se cancelam. A estratégia geral para esse tipo de cálculo está resumida em (**1**).

Os coeficientes estequiométricos são números exatos; logo, eles não limitam os algarismos significativos dos cálculos estequiométricos (veja o Apêndice 1C)

TESTE **L.1A** Que quantidade de NH_3 é produzida a partir de 2,0 mol H_2 na reação $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$?

[*Resposta*: 1,3 mol NH_3]

TESTE **L.1B** Que quantidade de átomos de Fe podem ser extraídos de 25 mol Fe_2O_3?

A equação química balanceada de uma reação é usada para estabelecer a razão molar, o fator usado para converter a quantidade de uma substância na quantidade de outra

Estequiometria da reação

Razão molar

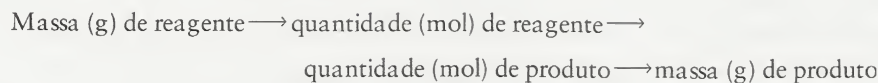
Mols de A

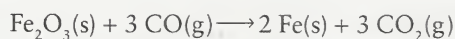
Mols de B

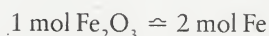
1

L.2 Predições Massa a Massa

Para determinar a massa de produto que pode ser formada a partir da massa conhecida de um reagente, primeiro convertemos a quantidade em gramas de reagente em mols e aplicamos a razão molar da equação balanceada e, depois, convertemos os mols de produto formados em gramas. São, essencialmente, três etapas:

$$\text{Massa (g) de reagente} \longrightarrow \text{quantidade (mol) de reagente} \longrightarrow$$
$$\text{quantidade (mol) de produto} \longrightarrow \text{massa (g) de produto}$$

Suponha, por exemplo, que desejamos saber a massa de ferro que pode ser obtida a partir de 10,0 g de óxido de ferro(III), Fe_2O_3, do minério de ferro, por redução com CO em um alto forno:

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$$

Para converter o número de mols Fe_2O_3 em mols Fe, usamos a relação estequiométrica entre eles,

$$1 \text{ mol } Fe_2O_3 \simeq 2 \text{ mol Fe}$$

na forma da razão molar. A massa molar do óxido de ferro(III) é 159,69 $g \cdot mol^{-1}$; logo, a conversão de gramas em mols dá:

$$\text{Quantidade de } Fe_2O_3 \text{ (mol)} = 10{,}0 \text{ g } Fe_2O_3 \times \left(\frac{1 \text{ mol}}{159{,}69 \text{ g}}\right)$$

Então, aplicamos a razão molar como fator de conversão para calcular a quantidade de átomos de ferro produzidos na reação:

$$\text{Quantidade de Fe (mol)} = 10{,}0\text{ g }Fe_2O_3 \times \left(\frac{1\text{ mol}}{159{,}69\text{ g}}\right) \times \left(\frac{2\text{ mol Fe}}{1\text{ mol }Fe_2O_3}\right)$$

Por fim, convertemos a quantidade de átomos de ferro em massa de ferro usando a massa molar do ferro, que é 55,85 $g{\cdot}mol^{-1}$:

$$\text{Massa de Fe} = 10{,}0\text{ g }Fe_2O_3 \times \left(\frac{1\text{ mol}}{159{,}69\text{ g}}\right) \times \left(\frac{2\text{ mol Fe}}{1\text{ mol }Fe_2O_3}\right) \times \left(\frac{55{,}85\text{ g}}{1\text{ mol}}\right)$$
$$= 6{,}99\text{ g Fe}$$

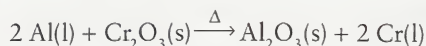
Na prática, como $n = m/M$ e $m = nM$ (Seção E.2), é mais fácil dividir ou multiplicar pela massa molar, sem usar o fator de conversão:

$$m_{Fe} = \left(\frac{10{,}0\text{ g}}{159{,}69\text{ g}{\cdot}(\text{mol }Fe_2O_3)^{-1}}\right) \times \left(\frac{2\text{ mol Fe}}{1\text{ mol }Fe_2O_3}\right) \times (55{,}85\text{ g}{\cdot}(\text{mol Fe})^{-1})$$
$$= 6{,}99\text{g}$$

Esse método será usado neste livro. Entretanto, seja qual for o método que você usar, faça todas as conversões numéricas de uma só vez, para evitar erros de arredondamento, como mostramos aqui.

EXEMPLO L.1 Amostra de exercício: Cálculo das massas de reagentes necessárias em uma reação

Que massa de alumínio é necessária para reduzir 10,0 kg de óxido de cromo(III) e produzir o metal cromo? A equação química da reação é

$$2\text{ Al(l)} + Cr_2O_3\text{(s)} \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3\text{(s)} + 2\text{ Cr(l)}$$

CAIXA DE FERRAMENTAS L.1

COMO FAZER CÁLCULOS MASSA A MASSA

BASE CONCEITUAL

Uma equação química estabelece as relações entre as quantidades (em mols) de cada reagente ou produto. Podemos usar as massas molares como fatores de conversão para expressar essas relações em termos de massas.

PROCEDIMENTO

O procedimento geral para fazer os cálculos massa a massa está resumido no diagrama (2)

Estequiometria da reação

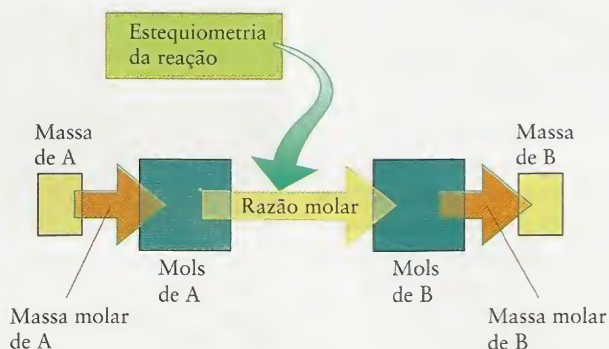
Massa de A

Massa de B

Razão molar

Mols de A

Mols de B

Massa molar de A

Massa molar de B

2

Etapa 1 Converta a massa conhecida, em gramas, de uma substância (A) em quantidade de mols usando a massa molar:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

Etapa 2 Use a razão molar derivada dos coeficientes estequiométricos da equação química balanceada para converter a quantidade de uma substância (A) em quantidade em mols da outra substância (B). Para $aA \rightarrow bB$ use

$$n_B = n_A \times \left(\frac{b\text{ mol B}}{a\text{ mol A}}\right)$$

Etapa 3 Converta a quantidade em mols da segunda substância em massa (em gramas) usando a massa molar.

$$m_B = n_B M_B$$

Este procedimento está ilustrado no Exemplo L.1.

SOLUÇÃO Usaremos o procedimento em três etapas descrito na Caixa de Ferramentas L.1, mas faremos os cálculos numéricos em uma única etapa. Converta a massa dada em outra unidade de massa ou múltiplo de gramas (como quilogramas, por exemplo) para a massa em gramas, 1 kg = 10^3 g. A massa molar de Cr_2O_3 é 152,00 g·mol^{-1} e a do alumínio é 26,98 g·mol^{-1}.

Etapa 1 Converta a massa de Cr_2O_3 em quantidade de mols ($n_{Cr_2O_3}$, em mols).

$$n_{Cr_2O_3} = \frac{10{,}0\text{ kg}}{152{,}00\text{ g}\cdot(\text{mol Cr}_2\text{O}_3)^{-1}} \times \left(\frac{10^3\text{ g}}{1\text{ kg}}\right)$$

Etapa 2 Escreva a relação estequiométrica entre os dois reagentes.

$$1\text{ mol Cr}_2\text{O}_3 \simeq 2\text{ mol Al}$$

Etapa 3 Converta em quantidade de Al, utilizando a razão molar e em massa de alumínio, m_{Al}, multiplicando pela massa molar. Faça todo o cálculo numérico em uma só etapa

$$m_{Al} = \left(\frac{10{,}0\text{ kg}}{152{,}00\text{ g}\cdot(\text{mol Cr}_2\text{O}_3)^{-1}}\right) \times \left(\frac{10^3\text{ g}}{1\text{ kg}}\right) \times \left(\frac{2\text{ mol Al}}{1\text{ mol Cr}_2\text{O}_3}\right) \times [26{,}98\text{ g}\cdot(\text{mol Al})^{-1}] = 3{,}55 \times 10^3\text{ g}$$

Pode-se perceber que é necessário usar 3,55 kg de alumínio.

TESTE L.2A Calcule a massa de potássio necessária para reagir com 0,450 g de gás hidrogênio e produzir hidreto de potássio, KH.

[*Resposta*: 17,5 g]

TESTE L.2B O dióxido de carbono pode ser removido dos gases emitidos por uma usina termelétrica combinando-o com uma emulsão de silicato de cálcio em água: $2\ CO_2(g) + H_2O(l) + CaSiO_3(s) \rightarrow SiO_2(s) + Ca(HCO_3)_2(aq)$. Que massa de $CaSiO_3$ (massa molar 116,17 g·mol^{-1}) é necessária para reagir completamente com 0,300 kg de dióxido de carbono?

Em um cálculo massa a massa, converta a massa fornecida em quantidade de mols, aplique o fator de conversão mol a mol para obter a quantidade desejada e, por fim, converta a quantidade de mols em massa.

L.3 Análise Volumétrica

Uma das técnicas de laboratório mais comuns de determinação da concentração de um soluto é a **titulação** (Fig. L.2). As titulações são usualmente titulações **ácido-base**, na qual um ácido reage com uma base, ou **titulações redox**, na qual ocorre reação entre um agente redutor e um oxidante. As titulações são muito usadas no controle da pureza da água, na determinação da composição do sangue e no controle de qualidade das indústrias de alimentos.

Em uma titulação, o volume de uma das soluções é conhecido e mede-se o volume da outra solução necessário para a reação completa. A solução a ser analisada é chamada de **analito.** Um volume conhecido do analito é transferido para um frasco, usualmente com uma pipeta. Então, uma solução de concentração conhecida de reagente é vertida no frasco por uma bureta até que todo o analito tenha reagido. A solução contida na bureta é chamada de **titulante** e a diferença das leituras dos volumes inicial e final na bureta dá o volume de titulante utilizado. A determinação da concentração ou da quantidade de substância pela medida do volume é chamada de **análise volumétrica**.

Em uma titulação ácido-base típica, o analito é uma solução de uma base e o titulante, a solução de um ácido, ou vice-versa. Um indicador, um corante solúvel em água (Seção J), ajuda a detectar o **ponto estequiométrico**, isto é, a situação em que o volume de titulante adicionado é exatamente igual ao requerido pela relação estequiométrica entre titulante e analito. Na titulação de ácido clorídrico que contém algumas gotas do indicador fenolftaleína, por exemplo, a solução é inicialmente incolor. Após o ponto estequiométrico, quando ocorre excesso de base, a solução do frasco é básica e o indicador é rosa. A mudança de cor do indicador é repentina e, então, é fácil detectar o ponto estequiométrico (Fig. L.3). A Caixa de Ferramentas L.2 mostra como interpretar uma titulação. O procedimento é resumido no diagrama (3), em que a solução A é o titulante e a solução B é o analito.

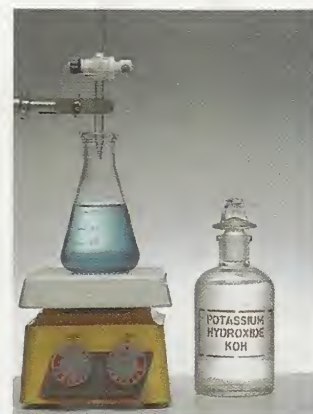
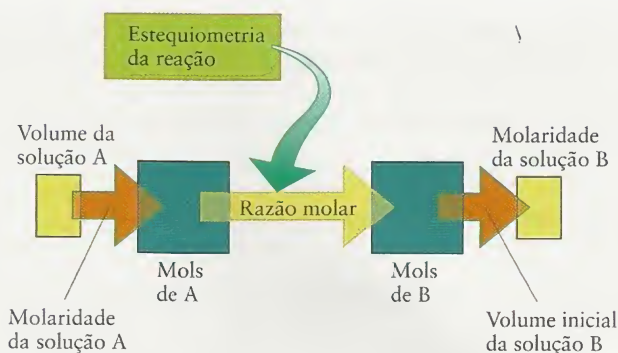
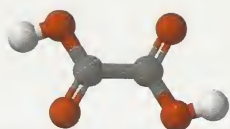



FIGURA L.2 Aparelhagem típica de uma titulação: agitador magnético, frasco que contém o analito, garra, bureta que contém o titulante, neste caso, hidróxido de potássio.

FIGURA L.3 Titulação ácido-base no ponto estequiométrico. O indicador é a fenolftaleína.

O ponto estequiométrico é também conhecido como *ponto de equivalência*

3

4 Ácido oxálico, $(COOH)_2$

EXEMPLO L.2 Amostra de exercício: Determinação da molaridade de um ácido por titulação

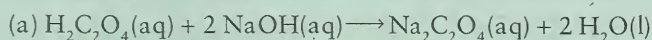
Suponha que 25,00 ml de uma solução de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$ (4), que tem dois hidrogênios ácidos, foi titulada com 0,100 M de NaOH(aq) e que o ponto estequiométrico foi atingido após adição de 38,0 ml da solução de base. Determine a molaridade da solução de ácido oxálico.

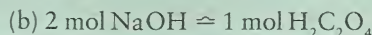
SOLUÇÃO Como cada molécula de ácido tem dois prótons, se a concentração do ácido e da base fosse a mesma, a titulação exigiria um volume de base igual a *duas vezes* o volume do ácido. O volume da base adicionada para atingir o ponto estequiométrico é menor do que o dobro do volume do ácido; logo, espera-se que o ácido seja menos concentrado do que a base. Use o procedimento da Caixa de Ferramentas L.2.

Etapa 1 Encontre a quantidade de NaOH adicionada.

$$n_{NaOH} = (38{,}0 \times 10^{-3}\ L) \times [0{,}100\ (mol\ NaOH)\cdot L^{-1}]$$
$$= 38{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100\ mol\ NaOH$$

Etapa 2 (a) Escreva a reação química.

(a) $H_2C_2O_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2\ H_2O(l)$

(b) Infira a razão molar.

(b) $2\ mol\ NaOH \simeq 1\ mol\ H_2C_2O_4$

CAIXA DE FERRAMENTAS L.2

COMO INTERPRETAR UMA TITULAÇÃO

BASE CONCEITUAL

Em uma titulação, um reagente (o titulante) é adicionado gradualmente, em solução, a outro (o analito). O objetivo é determinar a molaridade do analito ou a massa do reagente no analito. Usa-se a molaridade do titulante para determinar a quantidade de titulante no volume da solução fornecida.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Calcule, a partir do volume de titulante ($V_{titulante}$), a quantidade ($n_{titulante}$ em mols) da espécie titulante, T, adicionada e sua molaridade ($c_{titulante}$)

$$\underbrace{n_{titulante}}_{mol\ T} = \underbrace{c_{titulante}}_{(mol\ T)\cdot L^{-1}} \times \underbrace{V_{titulante}}_{L}$$

Etapa 2 Escreva a equação química da reação e use a razão molar entre o titulante e o analito, A, para converter a quantidade de titulante em quantidade de analito ($n_{analito}$).

$$n_{analito} = n_{titulante} \times \text{razão molar}$$

Etapa 3 Calcule a molaridade inicial do analito ($c_{analito}$) dividindo a quantidade de analito pelo volume, $V_{analito}$, da solução:

$$\underbrace{c_{analito}}_{(mol\ A)\cdot L^{-1}} = \frac{\overbrace{n_{analito}}^{mol\ A}}{\underbrace{V_{analito}}_{L}}$$

Este procedimento está ilustrado no Exemplo L.2.

Se o que se deseja é a massa do analito, substitua a etapa 3, usando a massa molar do analito para converter mols em gramas.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo L.3.

Como precisamos caracterizar bem as substâncias, é importante indicar exatamente as espécies e suas unidades de concentração escrevendo, por exemplo, 1,0 (mol HCl)·l^{-1} ou 1,0 M HCl(aq).

(c) Calcule a quantidade de ácido presente.

$$(c)\ n_{H_2C_2O_4} = (38{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100 \text{ mol NaOH}) \times \left(\frac{1 \text{ mol } H_2C_2O_4}{2 \text{ mol NaOH}}\right)$$

$$= \tfrac{1}{2} \times (38{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100) \text{ mol } H_2C_2O_4$$

Etapa 3 Calcule a molaridade do ácido.

$$c_{H_2C_2O_4} = \frac{\tfrac{1}{2} \times (38{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100) \text{ mol } H_2C_2O_4}{25{,}00 \times 10^{-3} \text{ L}}$$

$$= 0{,}0760 \text{ (mol } H_2C_2O_4) \cdot L^{-1}$$

Isto é, a solução é 0,0760 M $H_2C_2O_4$(aq). Como predito, o ácido está menos concentrado do que a base.

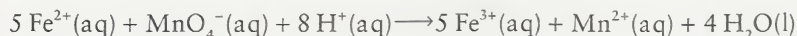
TESTE L.3A Um estudante usou uma amostra de ácido clorídrico, que continha 0,72 g de cloreto de hidrogênio em 500 ml de solução para titular 25,0 ml de uma solução de hidróxido de cálcio. O ponto estequiométrico foi atingido quando 15,1 ml do ácido foram adicionados. Qual era a molaridade da solução de hidróxido de cálcio?

[*Resposta*: 0,012 M $Ca(OH)_2$(aq)]

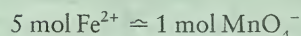
TESTE L.3B Comunidades próximas de muitas minas abandonadas já foram expostas ao problema da drenagem do ácido das minas. Certos minerais, como a pirita (FeS_2), se decompõem quando expostos ao ar e formam soluções de ácido sulfúrico. A água ácida das minas passa, então, para lagos e riachos, matando peixes e outros animais. Em uma mina no Colorado, Estados Unidos, uma amostra de 16,45 ml de água de mina foi neutralizada completamente com 25,00 ml de 0,255 M KOH (aq). Qual é a concentração de H_2SO_4 na água?

EXEMPLO L.3 Interpretação de uma titulação redox

A concentração de ferro em minérios pode ser determinada por titulação de uma amostra com uma solução de permanganato de potássio, $KMnO_4$. O minério é dissolvido em ácido clorídrico e formam-se íons ferro(II), que reagem com MnO_4^-:

$$5\,Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 5\,Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$

O ponto estequiométrico é atingido quando todo o Fe^{2+} reagiu e a deteção é feita porque a cor do íon permanganato persiste. Uma amostra de massa 0,202 g de minério foi dissolvida em ácido clorídrico e a solução resultante foi titulada com 16,7 ml de 0,0108 M $KMnO_4$(aq). (a) Qual é a massa de íons ferro(II) presente na amostra? (b) Qual é a percentagem de massa de ferro na amostra de minério?

ESTRATÉGIA (a) Para obter a quantidade de ferro(II) no analito, use o volume e a concentração do titulante. Siga as duas primeiras etapas do procedimento da Caixa de Ferramentas L.2. Converta, então, mols de íons Fe^{2+} em massa usando a massa molar do Fe^{2+}. Como a massa dos elétrons é muito pequena, é seguro utilizar a massa molar do ferro elementar como se fosse a massa molar dos íons Fe^{2+}. (b) Divida a massa do ferro pela massa da amostra de minério e multiplique por 100%.

SOLUÇÃO (a) Encontre a massa de ferro presente na amostra. Obtenha, da equação química, a relação estequiométrica entre o ferro e os íons permanganato

$$5 \text{ mol } Fe^{2+} \simeq 1 \text{ mol } MnO_4^-$$

Escreva o cálculo da massa em uma etapa:

$$m_{Fe} = \overbrace{(1{,}67 \times 10^{-2} \text{ L}) \times [0{,}0108 \text{ (mol } MnO_4^-) \cdot L^{-1}]}^{\text{quantidade de } MnO_4^-}$$

$$\times \frac{5 \text{ mol } Fe^{2+}}{1 \text{ mol } MnO_4^-} \times 55{,}85 \text{ g} \cdot (\text{mol } Fe^{2+})^{-1}$$

$$= 0{,}0504 \text{ g}$$

A amostra contém 0,0504 g de ferro.

(b) A percentagem de massa de ferro no minério é

$$\text{Percentagem de massa do ferro} = \frac{\overbrace{0{,}0504\ \text{g}}^{\text{massa do ferro}}}{\underbrace{0{,}202\ \text{g}}_{\text{massa da amostra}}} \times 100\% = 25{,}0\%$$

TESTE L.4A Uma amostra de calcário de massa 20,750 g, para uso em cerâmica, foi analisada para a determinação do conteúdo de ferro. O calcário foi lavado com ácido clorídrico e o ferro convertido em íons ferro(II). A solução resultante foi titulada com uma solução de sulfato de cério(IV):

$$Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$$

Na titulação foram gastos 13,45 ml de 1,340 M $CeSO_4(aq)$ para atingir o ponto estequiométrico. Qual é a percentagem de massa de ferro no calcário?

[*Resposta*: 9,70%]

TESTE L.4B A quantidade de óxido de arsênio(III) em um mineral pode ser determinada pela dissolução do mineral em ácido e titulação com permanganato de potássio:

$$24\ H^+(aq) + 5\ As_4O_6(s) + 8\ MnO_4^-(aq) + 18\ H_2O(l) \longrightarrow 8\ Mn^{2+}(aq) + 20\ H_3AsO_4(aq)$$

Uma amostra de despejo industrial foi analisada para a presença de óxido de arsênio(III) por titulação com 0,0100 M $KMnO_4$. Foram utilizados 28,15 ml do titulante para atingir o ponto estequiométrico. Quantos gramas de óxido de arsênio(III) a amostra continha?

A relação estequiométrica entre as espécies de analito e titulante, juntamente com a molaridade do titulante, é usada nas titulações para determinar a molaridade do analito.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Executar cálculos estequiométricos para quaisquer duas espécies envolvidas em uma reação química (Caixa de Ferramentas L.1 e Exemplo L.1).
- ❑ 2 Calcular a concentração molar (molaridade) de uma solução a partir de dados de titulação (Caixa de Ferramentas L.2 e Exemplo L.2).
- ❑ 3 Calcular a massa de um soluto a partir de dados de titulação (Caixa de Ferramentas L.2 e Exemplo L.3).

EXERCÍCIOS

L.1 O tiossulfato de sódio, um fixador de fotografias, reage com o brometo de prata da emulsão do filme não exposto para formar brometo de sódio e um composto solúvel cuja fórmula é $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$:

$$2\ Na_2S_2O_3(aq) + AgBr(s) \rightarrow NaBr(aq) + Na_3[Ag(S_2O_3)_2](aq)$$

(a) Quantos mols $Na_2S_2O_3$ são necessários para reagir com 1,0 mg AgBr? (b) Calcule a massa de brometo de prata que irá produzir 0,033 mol $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

L.2 O ácido fosfórico impuro para uso na manufatura de fertilizantes é produzido pela ação de ácido sulfúrico sobre rocha de fosfato, cujo componente principal é $Ca_3(PO_4)_2$. A reação é $Ca_3(PO_4)_2(s) + 3\ H_2SO_4(aq) \rightarrow 3\ CaSO_4(s) + 2\ H_3PO_4(aq)$. (a) Quantos mols de H_3PO_4 podem ser produzidos pela reação de 200 kg H_2SO_4? (b) Determine a massa de sulfato de cálcio que é produzida como subproduto da reação de 200 mols $Ca_3(PO_4)_2$.

L.3 O combustível sólido do foguete auxiliar do ônibus espacial é uma mistura de perclorato de amônio e pó de alumínio. Na ignição, a reação que ocorre é $6\ NH_4ClO_4(s) + 10\ Al(s) \rightarrow 5\ Al_2O_3(s) + 3\ N_2(g) + 6\ HCl(g) + 9\ H_2O$.

(a) Que massa de alumínio deve ser misturada com 1,325 kg NH_4ClO_4 para essa reação? (b) Determine a massa de Al_2O_3 (alumina, um pó branco finamente dividido que é produzido como uma enorme núvem de fumaça branca) formada na reação de $3{,}500 \times 10^3$ kg de alumínio.

L.4 O composto diborano, B_2H_6, já foi considerado possível combustível de foguetes. A reação de combustão é

$$B_2H_6(g) + 3\ O_2(l) \rightarrow 2\ HBO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

O fato de que HBO_2, um composto reativo, é produzido e não o composto B_2O_3, relativamente inerte, foi um dos fatores da interrupção dos estudos de uso do diborano como combustível. (a) Que massa de oxigênio líquido (LOX) seria necessária para queimar 257 g B_2H_6? (b) Determine a massa de HBO_2 produzida na combustão de 106 g B_2H_6.

L.5 Os camelos armazenam a gordura triestearina, $C_{57}H_{110}O_6$, em suas corcovas. Além de ser uma fonte de energia, a gordura é

também uma fonte de água pois, quando ela é usada, ocorre a reação $2\ C_{57}H_{110}O_6(s) + 163\ O_2(g) \rightarrow 114\ CO_2(g) + 110\ H_2O(l)$. (a) Que massa de água pode ser obtida de 454 g dessa gordura? (b) Que massa de oxigênio é necessária para oxidar esta quantidade de triestearina?

L.6 O superóxido de potássio, KO_2, é utilizado em equipamentos de respiração de sistema fechado para remover o dióxido de carbono e a água do ar exalado. A remoção de água gera oxigênio para a respiração através da reação $4\ KO_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 3\ O_2(g) + 4\ KOH(s)$. O hidróxido de potássio remove o dióxido de carbono do equipamento pela reação $KOH(s) + CO_2(g) \rightarrow KHCO_3(s)$. (a) Que massa de superóxido de potássio gera 115 g O_2? (b) Que massa de CO_2 pode ser removida do equipamento por 75,0 g KO_2?

L.7 A combustão de um hidrocarboneto produz água e dióxido de carbono (por essa razão, nuvens de gotas de água condensada são freqüentemente vistas saindo do escapamento de automóveis, especialmente em dias frios). A densidade da gasolina é 0,79 $g{\cdot}ml^{-1}$. Imagine que a gasolina está representada pelo octano, C_8H_{18}, para o qual a reação de combustão é $2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \rightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$. Calcule a massa de água produzida na combustão de 3,8 l de gasolina.

L.8 A densidade do carvalho é 0,72 $g{\cdot}cm^{-3}$. Imaginando que o carvalho tenha a fórmula empírica CH_2O, calcule a massa de água produzida quando uma tora de madeira de dimensões 12 cm × 14 cm × 25 cm queima a $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$.

L.9 Uma amostra de 15,00 ml de hidróxido de sódio foi titulada até o ponto estequiométrico com 17,40 ml 0,234 M HCl(aq). (a) Qual é a molaridade inicial do NaOH em solução? (b) Calcule a massa de NaOH na solução.

L.10 Uma amostra de 35,25 ml de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$ (com dois hidrogênios ácidos), foi titulada até o ponto estequiométrico com 25,67 ml 0,327 M NaOH(aq). (a) Qual é a molaridade do ácido oxálico? (b) Determine a massa de ácido oxálico na solução.

L.11 Uma amostra de 9,670 g de hidróxido de bário foi dissolvida e diluída até a marca de 250,0 ml em um frasco volumétrico. Foram necessários 11,56 ml dessa solução para atingir o ponto estequiométrico na titulação de 25,0 ml de uma solução de ácido nítrico. (a) Calcule a molaridade da solução de HNO_3. (b) Qual é a massa de HNO_3 na solução inicial?

L.12 Imagine que 10,0 ml 3,0 M KOH(aq) foram transferidos para um frasco volumétrico de 250 ml e diluídos até a marca. Foram necessários 38,5 ml dessa solução diluída para atingir o ponto estequiométrico na titulação de 10,0 ml de uma solução de ácido fosfórico, de acordo com a reação $3\ KOH(aq) + H_3PO_4(aq) \rightarrow K_3PO_4(aq) + 3\ H_2O(l)$. (a) Calcule a molaridade de H_3PO_4 na solução. (b) Que massa de H_3PO_4 está na solução inicial?

L.13 Em uma titulação, 3,25 g de um ácido, HX, requerem 68,8 ml de uma solução 0,750 M NaOH(aq) para completar a reação. Qual é a massa molar do ácido?

L.14 Imagine que 14,56 ml 0,115 M NaOH(aq) foram necessários para titular 0,2037 g de um ácido desconhecido, HX. Qual é a massa molar do ácido?

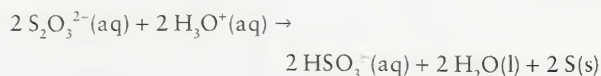
L.15 Uma solução de ácido clorídrico foi preparada colocando-se 10,00 ml do ácido concentrado em um frasco volumétrico de 1,000 l e adicionando-se água até a marca. Outra solução foi preparada colocando-se 0,832 g de carbonato de sódio anidro em um frasco volumétrico de 100,0 ml e adicionando-se água até a marca. Então, 25,00 ml desta última solução foram pipetados para um frasco e titulada com o ácido diluído. O ponto estequiométrico foi atingido após adição de 31,25 ml do ácido. (a) Escreva uma equação balanceada para a reação de HCl(aq) com $Na_2CO_3(aq)$. (b) Qual é a molaridade do ácido clorídrico original?

L.16 Um comprimido de vitamina C foi analisado para determinar se de fato continha, como o fabricante anunciava, 1,0 g de vitamina. Um comprimido foi dissolvido em água para formar 100,00 ml de solução e uma alíquota de 10,0 ml dessa solução foi titulada com iodo (como triiodeto de potássio). Foram necessários 10,1 ml 0,0521 M $I_3^-(aq)$ para atingir o ponto estequiométrico na titulação. Dado que 1 mol de I_3^- reage com 1 mol de vitamina C na reação, será que o anúncio do fabricante estava correto? A massa molar da vitamina C é 176 $g{\cdot}mol^{-1}$.

L.17 Iodo é um agente oxidante comum, freqüentemente usado como íon triiodeto, I_3^-. Imagine que 25,00 ml de uma solução 0,120 M de triiodeto em água reage completamente, na presença de HCl(aq) com 30,00 ml de uma solução que contém 19,0 $g{\cdot}L^{-1}$ de um composto iônico que contém estanho e cloro. Os produtos são íons iodeto e outro composto de estanho e cloro. O reagente contém 62,6% de massa de estanho. Escreva uma equação balanceada para a reação.

L.18 Um laboratório forênsico está analisando uma mistura de dois sólidos, cloreto de cálcio di-hidratado, $CaCl_2{\cdot}2H_2O$, e cloreto de potássio, KCl. A mistura foi aquecida para eliminar a água de hidratação $CaCl_2{\cdot}2H_2O(s) \xrightarrow{\Delta} CaCl_2(s) + 2\ H_2O(g)$. A massa de uma amostra da mistura antes do aquecimento foi 2,543 g. Após o aquecimento, a massa da mistura de $CaCl_2$ anidro e cloreto de potássio foi 2,312 g. Calcule a percentagem de massa de cada composto na amostra original.

L.19 Os íons tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$) se disproporcionam em solução ácida para dar enxofre (S) sólido e o íon hidrogenossulfito (HSO_3^-):

$$2\ S_2O_3^{2-}(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \rightarrow 2\ HSO_3^-(aq) + 2\ H_2O(l) + 2\ S(s)$$

(a) A reação de desproporcionação é um tipo de reação de oxidação-redução. Que espécie se oxidou e que espécie se reduziu? (b) Se 10,1 ml de HSO_3^-, 55% de massa, são obtidos na reação, que massa de $S_2O_3^{2-}$ estava presente na amostra originalmente, considerando que a reação foi completa? A densidade da solução de HSO_3^- é 1,45 $g{\cdot}cm^{-3}$.

L.20 Suponha que 25,0 ml 0,50 M $K_2CrO_4(aq)$ reage completamente com 15 ml $AgNO_3(aq)$. Que massa de NaCl é necessária para que ocorra reação completa com 35,0 ml da mesma solução de $AgNO_3$?

L.21 O composto $XCl_2(NH_3)_2$ forma-se na reação entre XCl_4 e NH_3. Suponha que 3,571 g XCl_4 reajam com excesso de NH_3 para dar 3,180 g $XCl_2(NH_3)_2$. Qual é o elemento X?

L.22 O aquecimento de uma amostra do hidrato azul de sulfato de cobre(II), $CuSO_4{\cdot}x\ H_2O$, em 110°C, remove parcialmente a água, com formação de $CuSO_4{\cdot}yH_2O$. O aquecimento desse hidrato, em 150°C, leva ao sulfato de cobre anidro. Em um experimento, 15,00 g $CuSO_4{\cdot}xH_2O$ foi aquecido, em 110°C, para formar 10,67 g $CuSO_4{\cdot}yH_2O$, que foi, por sua vez, aquecido, em 150°C, para formar 9,59 g $CuSO_4$ anidro. Determine x e y e escreva a equação química balanceada da produção de sulfato de cobre anidro a partir de $CuSO_4{\cdot}xH_2O$ em uma etapa.

L.23 $BaBr_x$ pode ser convertido em $BaCl_2$ por tratamento com cloro. Sabe-se que 3,25 g $BaBr_x$ reage completamente com excesso de cloro para dar 2,27 g $BaCl_2$. Determine o valor de x e escreva a equação química balanceada da produção de $BaCl_2$ a partir de $BaBr_x$.

M REAGENTES LIMITANTES

Os cálculos estequiométricos da quantidade da massa de produto formado em uma reação baseiam-se em uma visão ideal do mundo. Eles partem do princípio, por exemplo, de que as substâncias reajam exatamente como descrito em uma equação química. Na prática, isto nem sempre acontece. Uma parte dos reagentes pode ser consumida em **reações competitivas**, isso é, reações que ocorrem ao mesmo tempo que a que nos interessa e que usa alguns dos mesmos reagentes. Outra possibilidade é que a reação não esteja completa quando as medições são feitas. Uma terceira possibilidade — de grande importância na química e que encontraremos em vários capítulos deste livro — é que muitas reações não se completam. Elas aparentemente se interrompem quando uma certa parte dos reagentes foi consumida.

M.1 Rendimento da Reação

O **rendimento teórico** de uma reação é a quantidade *máxima* (mols, massa ou volume) de produto que pode ser obtida a partir de uma determinada quantidade de reagente. As quantidades calculadas de produtos a partir de uma dada massa de reagente, na Seção L, foram todos rendimentos teóricos. O **rendimento percentual** é a fração do rendimento teórico que é realmente obtida, expresso em percentagem:

$$\text{Rendimento percentual} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100\% \qquad (1)^*$$

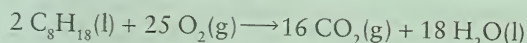
EXEMPLO M.1 Cálculo do rendimento percentual de um produto

No teste de um motor de automóvel para acompanhar a combustão de 1,00 l de octano (702 g) sob certas condições, obteve-se 1,84 kg de dióxido de carbono. Qual é o rendimento percentual da formação de dióxido de carbono?

ESTRATÉGIA Comece escrevendo a equação química da oxidação completa de octano a dióxido de carbono e água. Depois calcule o rendimento teórico (em gramas) de CO_2 usando o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas L.1. Para evitar erros de arredondamento, faça todos os cálculos numéricos no último instante possível. Para obter o rendimento percentual, divida a massa realmente obtida de produto pela massa que deveria ter sido obtida teoricamente e multiplique o resultado por 100%.

SOLUÇÃO A massa molar de C_8H_8 é 114,2 g·mol^{-1} e a massa molar de CO_2 é 44,01 g·mol^{-1}

Etapa 1 Escreva a equação química.

$$2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \longrightarrow 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(l)$$

Etapa 2 Calcule o rendimento teórico de CO_2 para a combustão de 702 g de octano.

$$m_{CO_2} = (702\text{ g } C_8H_{18}) \times \frac{1\text{ mol } C_8H_{18}}{114{,}2\text{ g } C_8H_{18}} \times \frac{16\text{ mol } CO_2}{2\text{ mol } C_8H_{18}} \times 44{,}01\text{ g}\cdot(\text{mol } CO_2)^{-1}$$

$$= 2{,}16 \times 10^3\text{ g}$$

Etapa 3 Calcule o rendimento percentual de dióxido de carbono, sabendo que somente 1,84 kg foi produzido.

$$\text{Rendimento percentual de } CO_2 = \frac{1{,}84\text{ kg}}{2{,}16\text{ kg}} \times 100\% = 85{,}2\%$$

TESTE M.1A Quando 24,0 g de nitrato de potássio foram aquecidos com chumbo, formaram-se 13,8 g de nitrito de potássio na reação $Pb(s) + KNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} PbO(s) + KNO_2(s)$. Calcule o rendimento percentual de nitrito de potássio.

[*Resposta*: 68,3%]

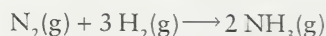
TESTE M.1B A redução de 15 kg de óxido de ferro(III) em um alto forno produziu 8,8 kg de ferro. Qual é o rendimento percentual de ferro?

O rendimento teórico de um produto é a quantidade máxima que pode ser esperada na base da estequiometria de uma equação química. O rendimento percentual é a percentagem do rendimento teórico que foi realmente atingida.

M.2 Limites da Reação

O **reagente limitante** é o que determina o rendimento máximo do produto de uma reação. Um reagente limitante é como uma parte em uma fábrica de motocicletas. Imagine que só existem oito rodas e sete chassis de motos. O número de rodas limita o número máximo de motos. Como cada chassi requer duas rodas, só existem rodas suficientes para quatro motos. Em outras palavras, as rodas fazem o papel de reagente limitante. Quando todas as rodas tiverem sido usadas, três chassis permanecerão sem uso. Há chassis em excesso.

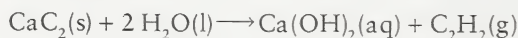
Em alguns casos, é preciso determinar qual é o reagente limitante. Por exemplo, na reação da síntese de amônia

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

tem-se 1 mol $N_2 \simeq 3$ mol H_2. Para decidir qual é o reagente limitante, pode-se comparar o número de mols de cada reagente a ser usado com os respectivos coeficientes estequiométricos. Assim, suponhamos que estão disponíveis 1 mol N_2 mas somente 2 mol H_2. Como quantidade de hidrogênio é menor do que o necessário, segundo a relação estequiométrica, o hidrogênio é o reagente limitante. Uma vez identificado o reagente limitante, pode-se calcular a quantidade de produto que pode se formar. É possível calcular também a quantidade de reagente em excesso no final da reação.

EXEMPLO M.2 Amostra de exercício: Identificação do reagente limitante

O carbeto de cálcio, CaC_2, reage com água para formar hidróxido de cálcio e o gás inflamável etino (acetileno). Essa reação já foi usada para lâmpadas de bicicletas, porque os reagentes são facilmente transportados. (a) Qual é o reagente limitante quando $1{,}00 \times 10^2$ g de água reagem com $1{,}00 \times 10^2$ g de carbeto de cálcio? (b) Que massa de etino pode ser produzida? (c) Que massa de reagente em excesso permanece, depois que a reação se completa? Imagine que o carbeto de cálcio é puro e que todo etino produzido é coletado.

A equação química é

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$$

CAIXA DE FERRAMENTAS M.1

COMO IDENTIFICAR O REAGENTE LIMITANTE

BASE CONCEITUAL

Reagente limitante é aquele que é consumido completamente. Os demais reagentes estão todos em excesso. Como o reagente limitante determina a quantidade de produtos que podem ser formados, o rendimento teórico deve ser calculado a partir da quantidade do reagente limitante.

PROCEDIMENTO

Existem duas maneiras de determinar qual é o reagente limitante.

Método 1:
Neste médodo, usa-se a razão molar obtida da equação química para determinar se existe quantidade suficiente para a reação de qualquer reagente com os demais.

Este método é usado no Exemplo M.2

Etapa 1 Calcule a quantidade de cada reagente em mols, convertendo as massas em quantidades. Use as massas molares.

Etapa 2 Escolha um dos reagentes e use a relação estequiométrica para calcular a quantidade teórica do segundo reagente, necessária para que a reação com o primeiro se complete.

Etapa 3 Se a quantidade real do segundo reagente é maior do que a quantidade necessária (o valor calculado na etapa 2), então o segundo reagente está em excesso. Se a quantidade real do segundo reagente é menor do que o valor calculado, então toda ela reagirá e o primeiro reagente estará em excesso.

Método 2:
Uma alternativa é calcular o rendimento molar teórico de um dos produtos para cada reagente separadamente, usando o procedimento da Caixa de Ferramentas L.1. Este método é mais eficaz quando há mais de dois reagentes. O reagente que produzir a menor quantidade de produto é o reagente limitante.

Etapa 1 Converta a massa de cada reagente em mols; se necessário, usando as massas molares das substâncias.

Etapa 2 Selecione um dos produtos. Para cada reagente, calcule quantos mols de produto ele irá formar.

Etapa 3 O reagente que produzir menos produto é o reagente limitante.

SOLUÇÃO Siga o procedimento descrito no Método 1 da Caixa de Ferramentas M.1.
(a) A massa molar do carbeto de cálcio é 64,10 $g\cdot mol^{-1}$ e a da água é 18,02 $g\cdot mol^{-1}$.

Etapa 1 Determine a quantidade de cada reagente.

$$n_{CaC_2} = \frac{100.\ g}{64{,}10\ g\cdot(mol\ CaC_2)^{-1}} = \frac{100.}{64{,}10} mol\ CaC_2 = 1{,}56\ mol\ CaC_2$$

$$n_{H_2O} = \frac{100.\ g}{18{,}02\ g\cdot(mol\ H_2O)^{-1}} = \frac{100.}{18{,}02} mol\ H_2O = 5{,}55\ mol\ H_2O$$

Etapa 2 Escreva a relação estequiométrica.

$$1\ mol\ CaC_2 \simeq 2\ mol\ H_2O$$

Calcule a quantidade de H_2O necessária para reagir com 1,56 mol CaC_2.

$$n_{H_2O} = \left(\frac{100.}{64{,}10} mol\ CaC_2\right) \times \left(\frac{2\ mol\ H_2O}{1\ mol\ CaC_2}\right) = 3{,}12\ mol\ H_2O$$

Etapa 3 Determine qual é o reagente limitante.

Como 3,12 mol H_2O são necessários e tem-se 5,55 mol H_2O, todo o carbeto de cálcio pode reagir; logo, o carbeto de cálcio é o reagente limitante e a água está em excesso.

(b) Como $CaC_2 \simeq 1\ mol\ C_2H_2$, a massa de etino (de massa molar 26,04 $g\cdot mol^{-1}$) que pode ser produzida é

$$m_{C_2H_2} = \left(\frac{100.\ g}{64{,}10\ g\cdot(CaC_2\ mol)^{-1}}\right) \times \left(\frac{1\ mol\ C_2H_2}{1\ mol\ CaC_2}\right) \times [26{,}04\ g\cdot(mol\ C_2H_2)^{-1}]$$
$$= 40{,}6\ g$$

(c) O reagente em excesso é a água. Como 5,55 mol H_2O foram fornecidos e 3,12 mol H_2O foram consumidos, a quantidade de água que sobrou é 5,55 – 3,12 mol = 2,43 mol. Portanto, a massa do reagente em excesso ao final da reação é

Massa de H_2O remanescente = (2,43 mol) × (18,02 $g\cdot mol^{-1}$) = 43,8 g

TESTE M.2A (a) Identifique o reagente limitante na reação 6 Na(l) + Al_2O_3 → 2 Al(l) + 3 Na_2O(s) quando 5,52 g de sódio são aquecidos com 5,10 g de Al_2O_3. (b) Que massa de alumínio pode ser produzida? (c) Que massa de reagente em excesso permanece ao final da reação?

[*Resposta*: (a) Sódio; (b) 2,16 g Al; (c) 1,02 g Al_2O_3]

TESTE M.2B Qual é o reagente limitante na preparação da uréia na reação 2 NH_3(g) + CO_2(g) → $OC(NH_2)_2$(s) + H_2O(l) quando 14,5 kg de amônia estão disponíveis para reagir com 22,1 kg de dióxido de carbono? (b) Que massa de uréia pode ser produzida? (c) Que massa de reagente em excesso permanece ao final da reação?

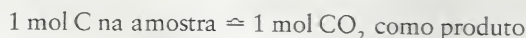
O reagente limitante de uma reação é o reagente que está em quantidade menor do que o necessário, segundo a relação estequiométrica entre os reagentes.

M.3 Análise por Combustão

Vimos, na Seção F, que uma técnica usada nos laboratórios químicos modernos é a determinação das fórmulas empíricas pela análise por combustão. Podemos, agora, entender a base de funcionamento da técnica, porque ela usa o conceito de reagentes limitantes.

Queima-se a amostra em um tubo por onde passa um fluxo abundante de oxigênio (Fig. M.1). O excesso de oxigênio assegura que o reagente limitante é a amostra. Todo o hidrogênio do composto converte-se em água e todo o carbono converte-se em dióxido de carbono. Na versão moderna da técnica, os gases produzidos são separados cromatograficamente e suas quantidades relativas são determinadas pela medida da condutividade térmica (a capacidade de conduzir calor) dos gases que saem do aparelho.

Vejamos como analisar os dados, que são a massa inicial do composto e as massas de água e dióxido de carbono produzidos na combustão do composto. Sob excesso de oxigênio, cada átomo de carbono do composto transforma-se em uma molécula de dióxido de carbono e, portanto, podemos escrever

$$1\ mol\ C\ \text{na amostra} \simeq 1\ mol\ CO_2\ \text{como produto}$$

ou, simplesmente, 1 mol C $\simeq$ 1 mol CO_2. Por isso, ao medir a massa de dióxido de carbono produzida e convertê-la em mols, pode-se encontrar o número de mols de átomos C da amostra original.

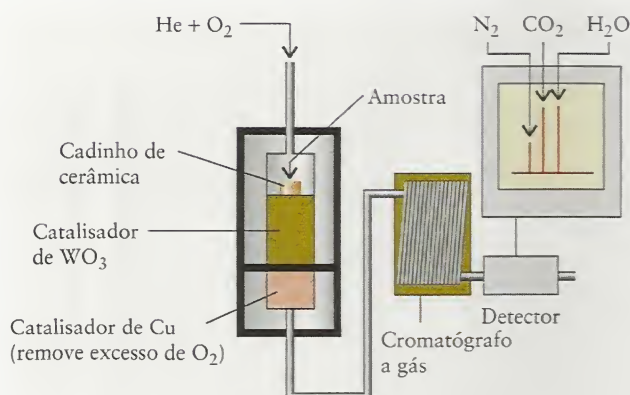



FIGURA M.1 Equipamento usado para a análise por combustão. Uma mistura oxigênio-hélio passa sobre o cadinho de cerâmica que contém a amostra, que é oxidada. As massas de nitrogênio, dióxido de carbono e água produzidas são obtidas pela separação dos gases e pela medida de suas condutividades térmicas. O catalisador WO_3 garante que o CO eventualmente produzido seja oxidado a CO_2. O cobre remove o excesso de oxigênio.

De maneira semelhante, cada átomo de hidrogênio do composto contribui, sob excesso de oxigênio, para a formação de uma molécula de água durante a combustão. Podemos, então, inferir que

$$2 \text{ mol H na amostra} \simeq 1 \text{ mol } H_2O \text{ como produto}$$

ou, simplesmente, 2 mol H $\simeq$ 1 mol H_2O. Por isto, ao medir a massa de água produzida quando o composto queima sob excesso de oxigênio, pode-se encontrar o número de mols de átomos H da amostra original.

Muitos compostos orgânicos também contêm oxigênio. Se o composto só contém carbono, hidrogênio e oxigênio, é possível calcular a massa de oxigênio inicialmente presente por subtração das massas de carbono e hidrogênio determinadas da massa total da amostra original. A massa de oxigênio pode ser convertida em quantidade de átomos O (em mols) usando-se a massa molar dos átomos de oxigênio (16,00 $g{\cdot}mol^{-1}$). Pode-se, então, calcular a fórmula empírica.

EXEMPLO M.3 Determinação de uma fórmula empírica através da análise por combustão

Fez-se a análise por combustão de 1,621 g de um composto recém-sintetizado, do qual se sabia que continha somente C, H e O. As massas de água e dióxido de carbono produzidas foram 1,902 g e 3,095 g, respectivamente. Qual é a fórmula empírica do composto?

ESTRATÉGIA É preciso usar as relações estequiométricas dadas anteriormente para encontrar as quantidades de átomos de carbono e hidrogênio da amostra e, então, convertê-las de mols para massas. A massa de oxigênio na amostra é obtida pela subtração das massas de carbono e de hidrogênio da massa total original da amostra. Ela é, então, convertida em número de mols de átomos O. Por fim, os números relativos de átomos são expressos como uma fórmula empírica.

SOLUÇÃO A massa molar do dióxido de carbono é 44,01 $g{\cdot}mol^{-1}$, a dos átomos H é 1,008 $g{\cdot}mol^{-1}$, a dos átomos C é 12,01 $g{\cdot}mol^{-1}$ e a da água é 18,02 $g{\cdot}mol^{-1}$.

Etapa 1 Escreva a relação estequiométrica da produção de CO_2.

$$1 \text{ mol C} \simeq 1 \text{ mol } CO_2$$

Etapa 2 Converta a massa de CO_2 produzida em mols de átomos C na amostra.

$$n_C = \left(\frac{3{,}095\text{ g}}{44{,}01\text{ g}\cdot(\text{mol } CO_2)^{-1}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2}\right)$$

$$= \frac{3{,}095}{44{,}01}\text{mol C} = 0{,}070\ 32 \text{ mol C}$$

Etapa 3 Calcule a massa de carbono, m_C, na amostra.

$$m_C = \left(\frac{3{,}095}{44{,}01}\text{mol C}\right) \times [12{,}01\text{ g}\cdot(\text{C mol})^{-1}] = 0{,}8446\text{ g}$$

Etapa 4 Escreva a relação estequiométrica para a produção de H_2O.

$$1 \text{ mol } H_2O \simeq 2 \text{ mol H}$$

Etapa 5 Converta a massa de H_2O produzida em quantidade de átomos H, n_H, na amostra.

$$n_H = \left(\frac{1{,}902\ g}{18{,}02\ g\cdot(mol\ H_2O)^{-1}}\right) \times \left(\frac{2\ mol\ H}{1\ mol\ H_2O}\right) = 0{,}2111\ mol\ H$$

Etapa 6 Calcule a massa de hidrogênio, m_H, na amostra.

$$m_H = \left(\frac{1{,}902 \times 2}{18{,}02} mol\ H\right) \times [1{,}008\ g\cdot(mol\ H)^{-1}] = 0{,}2128\ g$$

Etapa 7 Encontre a massa total de carbono e hidrogênio.

$$0{,}8446\ g + 0{,}2128\ g = 1{,}0574\ g$$

Etapa 8 Calcule a massa de oxigênio, m_O, da amostra a partir da diferença entre a massa da amostra e a massa total de carbono e hidrogênio.

$$m_O = 1{,}621\ g - 1{,}0574\ g = 0{,}564\ g$$

Etapa 9 Converta a massa de oxigênio em quantidade de átomos O, n_O.

$$n_O = \frac{0{,}564\ g}{16{,}00\ g\cdot(mol\ O)^{-1}} = 0{,}0352\ mol\ O$$

Etapa 10 Escreva a razão das quantidades de cada elemento na amostra. Essa razão é igual ao número relativo de átomos.

C:H:O = 0,070 32 : 0,2111 : 0,0352

Etapa 11 Divida pelo menor número, 0,0352.

C:H:O = 2,00:6,00:1,00

Pode-se concluir que a fórmula empírica do novo composto é C_2H_6O.

TESTE M.3A Quando 0,528 g de sacarose (um composto de carbono, hidrogênio e oxigênio) são queimados, formam-se 0,306 g de água e 0,815g de dióxido de carbono. Deduza a fórmula empírica da sacarose.

[*Resposta*: $C_{12}H_{22}O_{11}$]

TESTE M.3B Quando 0,236 g de aspirina são queimados, formam-se 0,519 g de dióxido de carbono e 0,0945 g de água. Deduza a fórmula empírica da aspirina.

Em uma análise por combustão, as quantidades de átomos C, H e O na amostra de um composto e, portanto, sua fórmula empírica, são determinadas a partir das massas de dióxido de carbono e água produzidas quando o composto queima sob excesso de oxigênio.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Calcular os rendimentos teórico e percentual dos produtos de uma reação, dada a massa de material inicial (Exemplo M.1).

❑ 2 Identificar o reagente limitante de uma reação e usá-lo para calcular o rendimento de um produto e a quantidade de reagente em excesso que permanece quando a reação se completa (Caixa de Ferramentas M.1 e Exemplo M.2).

❑ 3 Determinar a fórmula empírica de um composto orgânico que contém carbono, hidrogênio e oxigênio por análise por combustão (Exemplo M.3).

EXERCÍCIOS

M.1 O aquecimento de pedra calcária, que é principalmente $CaCO_3$, produz dióxido de carbono e cal, CaO, pela reação $CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$. Se a decomposição térmica de 42,73 g $CaCO_3$ produz 17,5 g CO_2, qual é o rendimento percentual da reação?

M.2 Tricloreto de fósforo, PCl_3, é produzido na reação do fósforo branco, P_4, com o cloro: $P_4(s) + 6\ Cl_2(g) \rightarrow 4\ PCl_3(g)$. A reação de 77,25 g P_4 com excesso de cloro forneceu 300,5 g de PCl_3. Qual é o rendimento percentual da reação?

M.3 Bifenilas policloradas (PCBs) já foram produtos químicos muito usados na indústria, mas descobriu-se que eles eram perigosos para a saúde e para o meio ambiente. PCBs contêm somente carbono, hidrogênio e cloro. Aroclor 1254 é um PCB cuja massa molar é 360,88 $g\cdot mol^{-1}$. A combustão 1,52 g de Aroclor 1254 produziu 2,224 g CO_2 e a combustão de 2,53 g de produziu 2,530 g H_2O. Quantos átomos de cloro a molécula de Araclor 1254 contém?

M.4 A cal apagada, $Ca(OH)_2$, forma-se a partir da cal viva, CaO, pela adição de água: $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$. Que massa de cal apagada pode ser produzida pela mistura de 30,0 g CaO e 10,0 g H_2O?

M.5 Um vaso de reação contém 5,77 g de fósforo branco e 5,77 g de oxigênio. A primeira reação que ocorre é a formação de

óxido de fósforo(III), P_4O_6:$P_4(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow P_4O_6(s)$. Se o oxigênio presente é suficiente, a reação prossegue, com formação de óxido de fósforo(V), P_4O_{10}:$P_4O_6(s) + 2\ O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$. (a) Qual é o reagente limitante para a formação do P_4O_{10}? (b) Qual é a massa de P_4O_{10} produzida? (c) Quantos gramas de reagente em excesso permanecem no vaso de reação?

M.6 Uma mistura de 10,325 g de óxido de ferro(II) e 5,734 g do metal alumínio é colocada em um cadinho e aquecida em alta temperatura em um forno. Ocorre a redução do óxido: $3\ FeO(s) + 2\ Al(l) \rightarrow 3\ Fe(l) + Al_2O_3(s)$. (a) Qual é o reagente limitante? (b) Determine a quantidade máxima de ferro (em mol Fe) que podem ser produzidas. (c) Calcule a massa do reagente em excesso que permaneceu no cadinho.

M.7 A vitamina B_{12}, também conhecida como cobalamina, tem fórmula molecular $C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}PCo$. Que massa de CO_2 e H_2O seriam produzidas na análise por combustão de 0,1674 g de cobalamina?

M.8 Efedrina, que é usada como um broncodilatador, tem a fórmula química $C_{10}H_{15}NO$. Que massa de CO_2 e H_2O seria produzida na análise por combustão de 0,05732 g de efedrina?

M.9 O estimulante do café e do chá é a cafeína, uma substância de massa molar 194 $g{\cdot}mol^{-1}$. Na queima de 0,376 g de cafeína formam-se 0,682 g de dióxido de carbono, 0,174 g de água e 0,110 g de nitrogênio. Determine as fórmulas empírica e molecular da cafeína e escreva a equação de sua combustão.

M.10 A nicotina, o estimulante do tabaco, tem efeitos fisiológicos muito complexos no organismo. Sua massa molar é 162 $g{\cdot}mol^{-1}$. A queima de uma amostra de massa 0,385 g produziu 1,072 g de dióxido de carbono, 0,307 g de água e 0,068 g de nitrogênio. Quais são as fórmulas empírica e molecular da nicotina? Escreva a equação da combustão.

M.11 Quando soluções de nitrato de cálcio e ácido fosfórico em água são misturadas, um sólido branco precipita. (a) Qual é a fórmula do sólido? (b) Quantas gramas de sólido podem se formar a partir de 206 g de nitrato de cálcio e 150 g de ácido fosfórico?

M.12 Pequenas quantidades de gás cloro podem ser geradas em laboratório pela reação do óxido de manganês(IV) com ácido clorídrico: $4\ HCL(aq) + MnO_2(s) \rightarrow 2H_2O(l) + MnCl_2(s)$. (a) Que massa de Cl_2 pode ser produzida a partir de 42,7 g MnO_2 e excesso de HCl(aq)? (b) Que volume de gás cloro (densidade 3,17 $g{\cdot}L^{-1}$) seria produzido pela reação entre 300 ml de 0,100 M HCl(aq) e excesso de MnO_2? (c) Suponha que somente 150 ml de cloro foram produzidos na reação da parte (b). Qual é o rendimento percentual da reação?

M.13 Além da determinação da *composição elementar* de compostos *puros*, a análise por combustão pode ser usada para a determinação da *pureza* de compostos conhecidos. Uma amostra de 2-naftol, $C_{10}H_7OH$, usada para preparar antioxidantes a serem incorporados em borracha sintética, estava contaminada com uma pequena quantidade de LiBr. A análise por combustão da amostra deu os seguintes resultados: 77,48% C e 5,20% H. Sabendo que as únicas espécies presentes eram 2-naftol e LiBr, calcule a pureza percentual em massa da amostra.

M.14 Um composto orgânico de fórmula $C_{14}H_{20}O_2N$ foi recristalizado a partir de 1,1,2,2-tetracloro-etano, $C_2H_2Cl_4$. A análise por combustão do composto deu os seguintes resultados: 68,50% C, 8,18% H. Como esses resultados são muito diferentes do que se esperaria para $C_{14}H_{20}O_2N$ puro, a amostra foi examinada e encontrou-se uma quantidade significativa de 1,1,2,2-tetracloro-etano. Supondo que somente esses dois compostos estão presentes, qual é a pureza percentual em massa da amostra?

M.15 Tu-jin-pi é uma casca de raiz usada na medicina tradicional chinesa para o tratamento do "pé-de-atleta". Um dos ingredientes ativos do tu-jin-pi é o ácido pseudolárico A, que só contém carbono, hidrogênio e oxigênio. Um químico queria determinar a fórmula molecular do ácido pseudolárico A e queimou 1,000 g do composto em um analisador elementar. Os produtos da combustão foram 2,492 g CO_2 e 0,6495 g H_2O. (a) Determine a fórmula empírica do composto. (b) A massa molar encontrada foi 388,46 $g{\cdot}mol^{-1}$. Qual é a fórmula molecular do ácido pseudolárico A?

M.16 Usa-se, na medicina popular da província chinesa de Anhui, o cha-tiao-qi, um chá das folhas da *Acer ginnala*, para tratar a disenteria aguda. A reação de um dos ingredientes ativos do cha-tiao-qi com água dá o ácido gálico, um poderoso agente contra a disenteria. O ácido gálico contém somente carbono, hidrogênio e oxigênio. Um químico, desejando determinar a fórmula molecular do ácido gálico, queimou 1,000 g do composto em um analisador elementar. Os produtos da combustão foram 1,811 g CO_2 e 0,3172 g H_2O. (a) Determine a fórmula empírica do composto. (b) A massa molar encontrada foi 170,12 $g{\cdot}mol^{-1}$. Qual é a fórmula molecular do ácido gálico?

M.17 Um subproduto industrial só tem C, H, O e Cl em sua fórmula. Quando 0,100 g do composto foi analisado por combustão, produziram-se 0,0682 g CO_2 e 0,0140 g H_2O. A percentagem de massa de Cl no composto era 55,0%. Quais são as fórmulas empírica e molecular do composto?

M.18 Uma mistura de massa 4,94 g contendo 85% de fosfano puro, PH_3, e 0,110 g $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ (cuja massa molar é 249,68 $g{\cdot}mol^{-1}$) foi colocada em um vaso de reação. (a) Balanceie a reação química que ocorre, dada a equação simplificada $CuSO_4{\cdot}5\ H_2O(s) + PH_3(g) \rightarrow Cu_3P_2(s) + H_2SO_4(aq) + H_2O(l)$. (b) Dê nomes aos reagentes e produtos. (c) Determine o reagente limitante. (d) Calcule a massa (em gramas) de Cu_3P_2 (cuja massa molar é 252,56 $g{\cdot}mol^{-1}$) produzida, sabendo que o rendimento percentual da reação é 6,31%.

Átomos: O Mundo Quântico

1

Quais São as Idéias Importantes? A matéria é composta de átomos. A estrutura dos átomos pode ser entendida por meio da teoria conhecida como mecânica quântica, na qual as propriedades das partículas e ondas são consideradas simultaneamente.

Por que Precisamos Estudar Este Assunto? Os átomos são os componentes fundamentais da matéria. Eles são o ponto central da química, no sentido de que quase todos os fenômenos químicos podem ser explicados em termos das propriedades dos átomos. Veremos, neste capítulo, a estrutura dos átomos e algumas de suas propriedades e como elas variam periodicamente. A mecânica quântica está no centro da discussão porque ela explica a estrutura dos átomos e, em conseqüência, suas propriedades.

O que Devemos Saber para Entender o Capítulo? É preciso ter familiaridade com o modelo nuclear do átomo e com a organização geral da Tabela Periódica (Seção B dos Fundamentos). Será preciso usar, também, os conceitos de energia cinética e energia potencial (Seção A).

É preciso imaginação para pensar como um químico. Imaginação química significa que quando olhamos um objeto da vida cotidiana ou uma amostra de um produto químico, podemos imaginar os átomos que o formam. Mas isso não basta, é preciso usar a imaginação e mergulhar nos átomos para descobrir sua estrutura interna. Para entendê-la e poder relacioná-la às propriedades químicas dos elementos, é preciso compreender a **estrutura eletrônica** de um átomo, isto é, como os elétrons se arranjam em torno de seu núcleo.

Assim que iniciarmos nossa exploração do átomo, encontraremos uma característica inusitada de nosso mundo. Quando Rutherford propôs, no começo do século XX, um modelo nuclear para o átomo (Seção B), ele esperava poder usar a **mecânica clássica**, isto é, as leis de movimento propostas por Newton, no século XVII, para descrever a estrutura dos elétrons. Afinal, a mecânica clássica tinha obtido enorme sucesso na descrição do movimento de objetos visíveis, como bolas e planetas, por exemplo. Entretanto, logo ficou claro que a mecânica clássica falhava quando aplicada aos elétrons dos átomos. Novas leis, que passaram a ser conhecidas como **mecânica quântica**, tiveram de ser desenvolvidas.

As seções iniciais deste capítulo descrevem o desenvolvimento da mecânica quântica e do modelo nuclear moderno do átomo. Veremos, inicialmente, como alguns experimentos levaram aos conceitos que temos atualmente sobre a natureza da matéria e da radiação. Depois, examinaremos outros experimentos que conduziram a uma alteração profunda do modelo de Dalton de um átomo como uma esfera indivisível e esclareceram a estrutura do modelo nuclear do átomo proposto por Rutherford (Seção B).

OBSERVAÇÃO DOS ÁTOMOS

Para investigar a estrutura interna de objetos do tamanho dos átomos é preciso observá-los indiretamente, por meio das propriedades da radiação eletromagnética que eles emitem. Em seguida, é preciso construir um modelo da estrutura do átomo que explique essas propriedades. A análise da radiação eletromagnética emitida ou absorvida por substâncias é um ramo da química conhecido como **espectroscopia**. Veremos como usar a espectroscopia atômica – a espectroscopia aplicada aos átomos – para determinar sua estrutura.

1.1 Características da Radiação Eletromagnética

Um feixe de **radiação eletromagnética** é o produto de campos elétricos e magnéticos **oscilantes** (isto é, que variam com o tempo) que atravessam o vácuo a $3,00 \times 10^8$ m·s^{-1}, ou cer-

Como vimos na Seção A, podemos pensar em um *campo* como uma região de influência, como o campo gravitacional da Terra.

Os valores das constantes fundamentais podem ser encontrados na contracapa posterior do livro. Um valor mais preciso para a velocidade da luz é $2{,}998 \times 10^8$ m·s^{-1}.

Comprimento de onda λ

Amplitude

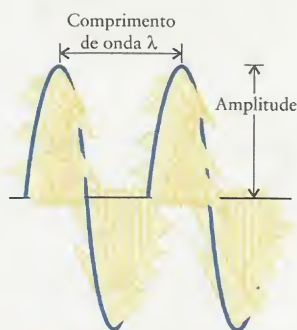



FIGURA 1.1 O campo elétrico de uma radiação eletromagnética oscila no espaço e no tempo. O diagrama corresponde a uma "foto" de uma onda eletromagnética em um dado instante. O comprimento de uma seta em qualquer ponto representa o valor da intensidade que o campo exerce, nesse ponto, sobre uma partícula carregada. A distância entre dois picos (máximos) é o comprimento de onda da radiação e a altura da onda é a amplitude.

ca de 1.080 milhões de quilômetros por hora. Essa velocidade tem o símbolo c e é chamada de "velocidade da luz". A luz visível é uma forma de radiação eletromagnética, como também o são as ondas de rádio, as microondas e os raios X. Todas essas formas de radiação transferem energia de uma região do espaço para outra. O calor que sentimos ao sol é uma fração ínfima da radiação que ele emite e que nos é transmitida através do espaço como radiação eletromagnética.

Uma das razões pelas quais a radiação eletromagnética é um bom veículo para estudar os átomos é que um campo elétrico afeta partículas carregadas, como os elétrons. Quando um feixe de luz encontra um elétron, seu campo elétrico empurra o elétron primeiro em uma direção, depois na direção oposta, periodicamente (Fig. 1.1). Em outras palavras, o campo oscila em direção e intensidade. O número de **ciclos** (isto é, a mudança completa de direção e intensidade até voltar à direção e intensidade iniciais) por segundo é chamado de **freqüência**, ν (a letra grega nu), da radiação. A unidade de freqüência, 1 hertz (1 Hz), é definida como 1 ciclo por segundo:

$$1 \text{ Hz} = 1\text{s}^{-1}$$

Isso significa que a radiação eletromagnética de freqüência 1 Hz empurra uma carga em uma direção, a seguir na direção oposta e retorna à direção original uma vez a cada segundo. A freqüência da radiação eletromagnética que percebemos como luz visível é de cerca de 10^{15} Hz, isto é, seu campo magnético muda de direção cerca de mil trilhões (10^{15}) de vezes por segundo ao passar por um determinado ponto.

Uma fotografia instantânea de uma onda eletromagnética que viaja pelo espaço seria semelhante à Figura 1.1. A onda se caracteriza pela amplitude e pelo comprimento de onda. A **amplitude** é a altura da onda em relação à linha central. O quadrado da amplitude determina a intensidade, ou brilho, da radiação. O **comprimento de onda**, λ (a letra grega lambda), é a distância entre dois máximos sucessivos. O comprimento de onda da luz visível é da ordem de 500 nm. Embora 500 nm seja somente a metade de um milésimo de milímetro (talvez você possa *tentar* imaginar isto), este número é muito maior do que o diâmetro dos átomos, cujo tamanho típico é de cerca de 0,2 nm.

Comprimentos de onda diferentes correspondem a regiões diferentes do espectro eletromagnético (veja a Tabela 1.1). Nossos olhos detectam a radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 700 nm (luz vermelha) e 400 nm (luz violeta). Nesse intervalo, a radiação é chamada de **luz visível** e a freqüência da luz determina sua cor. A chamada luz branca, que inclui a luz do sol, é a mistura de todos os comprimentos de onda da luz visível.

Imagine, agora, a onda da Fig. 1.1 aproximando-se de um ponto em sua velocidade real, a velocidade da luz, c. Se o comprimento de onda da luz é muito pequeno, um número muito grande de oscilações completas chegam ao ponto a cada segundo (Fig. 1.2a). Se o comprimento de onda é grande, a luz ainda viaja na velocidade c, porém um número muito menor de oscilações completas chegam ao ponto a cada segundo (Fig 1.2b). Um comprimento de onda curto corresponde, portanto, a uma radiação de alta freqüência; um comprimento de onda longo, a uma radiação de baixa freqüência. A relação precisa é

TABELA 1.1 Cor, Freqüência e Comprimento de Onda da Radiação Eletromagnética

Tipo de radiação	Freqüência (10^{14} Hz)	Comprimento de onda (nm, 2 fs)*	Energia por fóton (10^{-19} J)
raios X e raios γ	$\geq 10^3$	≤ 3	$\geq 10^3$
ultravioleta	8,6	350	5,7
luz visível			
violeta	7,1	420	4,7
azul	6,4	470	4,2
verde	5,7	530	3,8
amarelo	5,2	580	3,4
laranja	4,8	620	3,2
vermelho	4,3	700	2,8
infravermelho	3,0	1.000	2,0
microondas e ondas de rádio	$\leq 10^{-3}$	$\geq 3 \times 10^6$	$\leq 10^{-3}$

*A abreviação fs corresponde ao número de figuras significativas dos dados. As freqüências, comprimentos de onda e energias são valores típicos que não devem ser considerados precisos.

(a) Pequeno comprimento de onda, alta freqüência

(b) Grande comprimento de onda, baixa freqüência

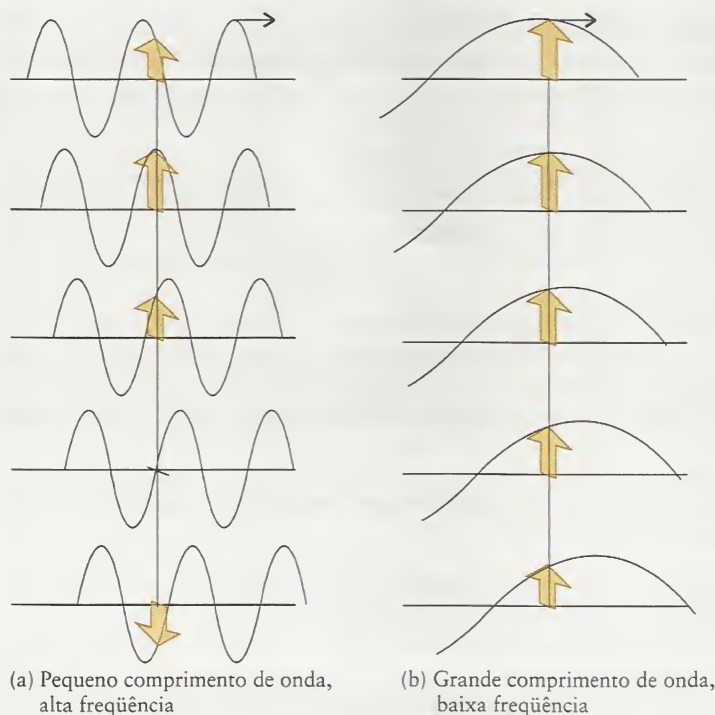



FIGURA 1.2 (a) Radiação de pequeno comprimento de onda: a seta vertical mostra como o campo elétrico muda acentuadamente em cada um dos cinco instantes sucessivos. (b) Para os mesmos cinco instantes, o campo elétrico da radiação de grande comprimento de onda muda muito menos. As setas horizontais que aparecem nas imagens bem ao alto mostram que, em cada caso, a onda percorreu a mesma distância. A radiação de pequeno comprimento de onda tem alta freqüência, enquanto que a radiação de grande comprimento de onda tem baixa freqüência.

$$\text{Comprimento de onda} \times \text{freqüência} = \text{velocidade da luz, ou } \lambda\nu = c \qquad (1)^*$$

Como exemplo, suponha que queremos determinar o comprimento de onda da luz azul, de freqüência $6{,}4 \times 10^{14}$ Hz.

$$\text{Como } \lambda = \frac{c}{\nu},\ \lambda = \frac{2{,}998 \times 10^{8}\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{6{,}4 \times 10^{14}\text{s}^{-1}} = \frac{2{,}998 \times 10^{8}}{6{,}4 \times 10^{14}}\text{m} = 4{,}7 \times 10^{-7}\text{m}$$

ou cerca de 470 nm. A luz azul, que tem freqüência relativamente alta, tem comprimento de onda menor do que a luz vermelha, cujo comprimento de onda é de cerca de 700 nm.

TESTE 1.1A Calcule os comprimentos de onda das luzes de trânsito. Suponha que as freqüências sejam: verde, $5{,}75 \times 10^{14}$ Hz; amarelo, $5{,}15 \times 10^{14}$ Hz; vermelho, $4{,}27 \times 10^{14}$ Hz.

[*Resposta*: Verde: 521 nm; amarelo: 582 nm; vermelho: 702 nm]

TESTE 1.1B Qual é o comprimento de onda utilizado por uma estação de rádio que transmite em 98,4 MHz?

As teorias modernas sugerem que nosso conceito de espaço se perde na escala de 10^{-34} m; logo, este valor pode ser um limite inferior para os comprimentos de onda da radiação eletromagnética.

Até onde sabemos, não existem limites superior ou inferior para os comprimentos de onda da radiação eletromagnética (Fig. 1.3). A **radiação ultravioleta** tem freqüência mais alta do que a violeta. Seu comprimento de onda é inferior a 400 nm. Este é o componente da radiação do Sol que causa danos e é responsável pelas queimaduras e bronzeamento da pele, porém esse tipo de radiação é parcialmente bloqueado pela camada de ozônio e apenas uma fração muito pequena atinge a superfície da Terra. A **radiação infravermelha**, a radiação que conhecemos como calor, tem freqüência menor (comprimento de onda maior) do que a luz vermelha. O comprimento de onda é superior a 800 nm. As microondas, que são utilizadas em radares e fornos de cozinha, têm comprimentos de onda na faixa de milímetro a centímetro.

A cor da luz depende de sua freqüência ou comprimento de onda. A radiação de grande comprimento de onda tem freqüência menor do que a radiação de pequeno comprimento de onda.

FIGURA 1.3 Espectro eletromagnético e nomes das principais regiões. A região a que chamamos "luz visível" ocupa um intervalo muito pequeno de comprimentos de onda. As regiões não estão em escala.

1.2 Radiação, Quanta e Fótons

Quando um objeto é aquecido, ele brilha com maior intensidade – o fenômeno da **incandescência** – e a cor da luz emitida passa sucessivamente do vermelho ao laranja e ao amarelo, até chegar ao branco. Estas são observações *qualitativas*. Para estudar o efeito *quantitativamente*, os cientistas tiveram de medir a intensidade da radiação em cada comprimento de onda e repetir as medidas em várias temperaturas diferentes. Esses experimentos provocaram uma das maiores revoluções ocorridas na ciência. A Figura 1.4 mostra alguns resultados experimentais. O "objeto quente" é conhecido como **corpo negro** (embora ele esteja emitindo a cor branca porque está muito quente!). O nome significa que o objeto não tem preferência em absorver ou emitir um determinado comprimento de onda em especial. As curvas na Figura 1.4 mostram a variação da intensidade da **radiação do corpo negro** conforme a temperatura, isto é, a radiação emitida por um corpo negro em diferentes comprimentos de onda quando a temperatura varia.

FIGURA 1.4 Intensidade da radiação emitida por um corpo negro aquecido em função do comprimento de onda. Com o aumento da temperatura, a energia total emitida (a área sob a curva) cresce rapidamente e o máximo da intensidade da emissão desloca-se para comprimentos de onda menores. (Para obter a energia em um volume V e nos comprimentos de onda λ e $\lambda + \Delta\lambda$, multiplique a densidade de energia por V e $\Delta\lambda$.)

Duas informações experimentais cruciais para o desenvolvimento de um modelo para a radiação do corpo negro foram descobertas no fim do século XIX. Em 1879, Josef Stefan investigava o aumento do brilho de um corpo negro quando um objeto era aquecido e descobriu que a intensidade total emitida em todos os comprimentos de onda aumentava com a quarta potência da temperatura (Fig.1.5). Esse resultado quantitativo é hoje conhecido como a **lei de Stefan-Boltzmann**, usualmente escrita como

$$\frac{\overset{\text{watts}}{\text{Potência emitida}}}{\underset{\text{metro}^2}{\text{Área superficial}}} = \text{constante} \times T^4 \qquad (2)$$

em que T é a temperatura absoluta, isto é, a temperatura indicada na escala Kelvin (Apêndice 1B). O valor experimental da constante é $5{,}67 \times 10^{-8}\ \text{W·m}^{-2}\text{·K}^{-4}$, em que W está em watts ($1\ \text{W} = 1\ \text{J·s}^{-1}$). Poucos anos depois, em 1893, Wilhelm Wien examinou a mudança da cor da radiação do corpo negro com o aumento da temperatura e descobriu que o comprimento de onda que corresponde ao máximo de intensidade, λ_{max}, é inversamente proporcional à temperatura, isto é, $\lambda_{max} \propto 1/T$; logo, $\lambda_{max} \times T$ é constante (Fig. 1.6). Esse resultado quantitativo é conhecido como **lei de Wien**, normalmente escrita como

O nome *Lei de Stefan-Boltzmann* é uma homenagem à contribuição teórica de Ludwig Boltzmann.

$$T\lambda_{max} = \tfrac{1}{5}c_2 \qquad (3)$$

em que c_2 é conhecido como **segunda constante de radiação.** O valor empírico (experimental) de c_2 é $1{,}44 \times 10^{-2}$ K·m.

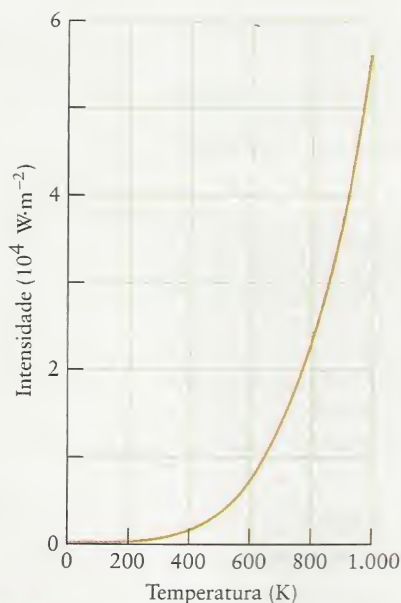



FIGURA 1.5 A intensidade total da radiação emitida por um corpo negro aquecido aumenta com a quarta potência da temperatura. Por isso, um objeto em 1.000 K emite cerca de 120 vezes mais energia do que o mesmo objeto em 300 K.

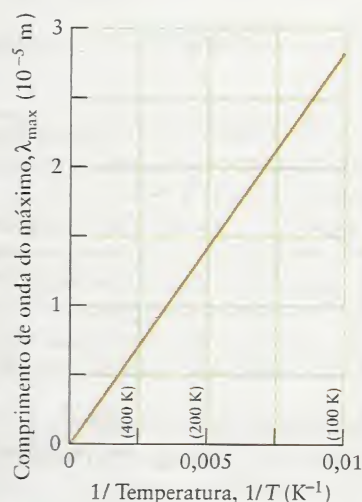



FIGURA 1.6 Quando a temperatura aumenta ($1/T$ decresce), o comprimento de onda de emissão máxima desloca-se para valores menores.

EXEMPLO 1.1 Amostra de exercício: Uso da Lei de Wien para determinar a temperatura da superfície de uma estrela.

A intensidade máxima de radiação solar ocorre a 490 nm. Qual é a temperatura da superfície do Sol?

SOLUÇÃO Podemos usar a lei de Wien para determinar a temperatura da superfície das estrelas, que podem ser tratadas como corpos negros quentes:

Como $T\lambda_{max} = \frac{1}{5}c_2$ escrito como $T = \frac{c_2}{5\lambda_{max}}$,

$$T = \frac{1{,}44 \times 10^{-2}\,\text{K} \cdot \text{m}}{5 \times 4{,}90 \times 10^{-7}\,\text{m}} = \frac{1{,}44 \times 10^{-2}}{5 \times 4{,}90 \times 10^{-7}}\,\text{K} = 5{,}88 \times 10^{3}\,\text{K}$$

Isto é, a temperatura da superfície do Sol é de cerca de 6.000 K.

TESTE 1.2A Descobriu-se, em 1965, que o universo é atravessado por radiação eletromagnética com o máximo em 1,05 mm (na região das microondas). Qual é a temperatura do "vácuo"?

[*Resposta*: 2,74 K]

TESTE 1.2B Uma gigante vermelha é uma estrela que está nos estágios finais de evolução. O comprimento de onda máximo médio da radiação é 700 nm, o que mostra que as gigantes vermelhas esfriam quando estão morrendo. Qual é a temperatura média da superfície das gigantes vermelhas?

Os cientistas do século XIX tentaram explicar as leis da radiação do corpo negro construindo o modelo óbvio da radiação eletromagnética em termos de ondas e usando a física clássica para derivar suas características. Eles, entretanto, descobriram, com muita surpresa, que as características deduzidas não estavam de acordo com as observações experimentais. O pior de tudo era a **catástrofe do ultravioleta**: a física clássica previa que qualquer corpo negro que estivesse em uma temperatura diferente de zero deveria emitir radiação ultravioleta intensa, além de raios X e raios γ! De acordo com a física clássica, qualquer objeto muito quente deveria devastar a região em volta dele com suas radiações de alta freqüência. Até mesmo o corpo humano, em 37°C, deveria brilhar no escuro. Não existiria, de fato, a escuridão.

A solução para o problema foi apresentada em 1900 pelo físico alemão Max Planck, que defendeu a idéia de que a troca de energia entre a matéria e a radiação ocorre em **quanta**, isto é, em pacotes de energia. Planck focalizou sua atenção nos átomos quentes do corpo negro, que oscilavam rapidamente. Sua idéia central era que, ao oscilar na freqüência ν, os átomos só poderiam trocar energia com sua vizinhança em pacotes de magnitude igual a

O termo *quantum* vem do latim "Quanto?"

$$E = h\nu \qquad (4)^*$$

A constante h, hoje conhecida como **constante de Planck**, é igual a $6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s. Se os átomos, ao oscilar, transferem a energia E para a vizinhança, detecta-se radiação de freqüência $\nu = E/h$.

A hipótese de Planck aponta que radiação de freqüência ν só pode ser gerada se um oscilador com essa freqüência tem a energia mínima suficiente para começar a oscilar. Em temperaturas baixas, não existe energia suficiente para estimular a oscilação em freqüências muito altas, e o objeto não pode gerar radiação ultravioleta, de alta freqüência. Em conseqüência, as curvas de intensidade da Figura 1.4 caem drasticamente nas freqüências mais altas (menores comprimentos de onda), o que evita a catástrofe do ultravioleta. Na física clássica, ao contrário, considerava-se que um objeto poderia oscilar com qualquer energia e, portanto, mesmo em temperaturas baixas, os osciladores de alta freqüência poderiam contribuir para a radiação emitida. A hipótese é *quantitativamente* bem-sucedida, também, porque Planck conseguiu usá-la para deduzir as leis de Stefan-Boltzmann e de Wien. Ele pôde calcular, também, a variação da intensidade com o comprimento de onda e obteve curvas que combinam quase exatamente com as experimentais.

Para desenvolver essa teoria de sucesso, Planck teve de descartar a física clássica, que não restringe a quantidade de energia que pode ser transferida de um objeto para outro. Ele propôs descrever a transferência de energia em termos de pacotes discretos. A física clássica não coloca restrições a pequenas energias serem transferidas de um objeto para outro. Para justificar uma revolução tão drástica, no entanto, outras evidências eram necessárias. Uma

delas vem do **efeito fotoelétrico**, a ejeção de elétrons de um metal quando sua superfície é exposta à radiação ultravioleta (Fig 1.7). As observações experimentais são:

1 Nenhum elétron é ejetado até que a radiação tenha freqüência acima de um determinado valor, característico do metal.

2 Os elétrons são ejetados imediatamente, por menor que seja a intensidade da radiação.

3 A energia cinética dos elétrons ejetados aumenta linearmente com a freqüência da radiação incidente.

Fonte de radiação ultravioleta

Elétrons

Metal

FIGURA 1.7 Quando um metal é iluminado com radiação ultravioleta, ejeta elétrons se a freqüência está acima de uma freqüência-limite característica do metal.

Dizemos que uma propriedade y varia linearmente com x, se a relação entre y e x pode ser escrita como $y = b + mx$, em que b e m são constantes. Veja o Apêndice 1E

Einstein encontrou uma explicação para essas observações e, no processo, modificou profundamente nossa concepção do campo eletromagnético. No seu entendimento, a radiação eletromagnética é feita de partículas, que, mais tarde, foram chamadas de **fótons**. Cada fóton pode ser entendido como um pacote de energia, e a energia do fóton relaciona-se com a freqüência da radiação pela Eq. 4 ($E = h\nu$). Assim, por exemplo, os fótons da luz ultravioleta têm mais energia do que os fótons da luz visível, que têm freqüências menores. De acordo com este modelo de fótons para a radiação eletromagnética, pode-se visualizar um feixe de luz vermelha como um feixe de fótons com uma dada energia, a luz amarela como um feixe de fótons de energia maior e a luz verde como um feixe de fótons de energia mais alta ainda. É importante notar que a intensidade da radiação é uma indicação do número dos fótons presentes e que $E = h\nu$ é uma medida da energia de cada fóton, tomado individualmente. Por exemplo, a energia de um único fóton de luz azul, de freqüência $6,4 \times 10^{14}$ Hz, é

$$E = (6,626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}) \times (6,4 \times 10^{14}\text{Hz}) = 4,2 \times 10^{-19}\text{J}$$

Para obter esse valor, usamos $1\ \text{Hz} = 1\ \text{s}^{-1}$, então $(\text{J}\cdot\text{s}) \times \text{Hz} = (\text{J}\cdot\text{s}) \times \text{s}^{-1} = \text{J}$

TESTE 1.3A Qual é a energia de um fóton de luz amarela de freqüência $5,2 \times 10^{14}$ Hz?
[*Resposta*: $3,4 \times 10^{-19}$ J]

TESTE 1.3B Qual é a energia de um fóton de luz laranja de freqüência $4,8 \times 10^{14}$ Hz?

Energia

Energia transferida pelo fóton $h\nu$

Energia cinética do elétron, $\frac{1}{2}m_e v^2$

Energia necessária para remover o elétron, Φ

FIGURA 1.8 No efeito fotoelétrico, um fóton com energia $h\nu$ atinge a superfície de um metal e sua energia é absorvida por um elétron. Se a energia do fóton é maior do que a função de trabalho, Φ, do metal, o elétron absorve energia suficiente para se libertar do metal. A energia cinética do elétron ejetado é a diferença entre a energia do fóton e a função de trabalho, $\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi$.

As características do efeito fotoelétrico são facilmente explicadas se considerarmos a radiação eletromagnética em termos de fótons. Se a radiação incidente tem freqüência ν, ela é formada por um feixe de fótons de energia $h\nu$. Essas partículas colidem com os elétrons do metal. A energia necessária para remover um elétron da superfície de um metal é chamada de **função de trabalho** do metal e representada por Φ (fi maiúsculo). Se a energia do fóton é inferior à energia necessária para remover um elétron do metal, não ocorrerá a ejeção do elétron, independentemente da intensidade da radiação. Se a energia do fóton, $h\nu$, é maior do que Φ, então um elétron com energia cinética $E_K = \frac{1}{2}m_e v^2$, igual à diferença de energia do fóton e a função de trabalho, $E_K = h\nu - \Phi$, é emitido (Fig. 1.8). Segue-se que

$$\underbrace{\tfrac{1}{2}m_e v^2}_{\text{energia cinética do elétron ejetado}} = \underbrace{h\nu}_{\text{energia fornecida pelo fóton}} - \underbrace{\Phi}_{\text{energia necessária para ejetar o elétron}}$$

Essa expressão nos diz que um gráfico da energia cinética dos elétrons ejetados contra a freqüência da radiação deveria ser uma linha reta de inclinação igual a h, que é a mesma para todos os metais e com interseção com o eixo vertical em $-\Phi$, característica do metal. A interseção com o eixo horizontal (que corresponde a um eletron ejetado com energia cinética igual a zero) é igual a Φ/h.

Agora, podemos interpretar os resultados experimentais do efeito fotoelétrico à luz da teoria de Einstein.

Tenha cuidado em distinguir o símbolo de velocidade, v, do símbolo de freqüência, ν (a letra grega nu).

1 Um elétron só pode ser expelido do metal se receber uma quantidade mínima de energia, Φ, do fóton durante a colisão. Assim, a freqüência da radiação deve ter um valor mínimo para que elétrons sejam ejetados. Essa freqüência mínima depende da função de trabalho, logo, da natureza do metal (Fig. 1.9).

2 Se o fóton tem energia suficiente, a cada colisão observa-se a ejeção imediata de um elétron.

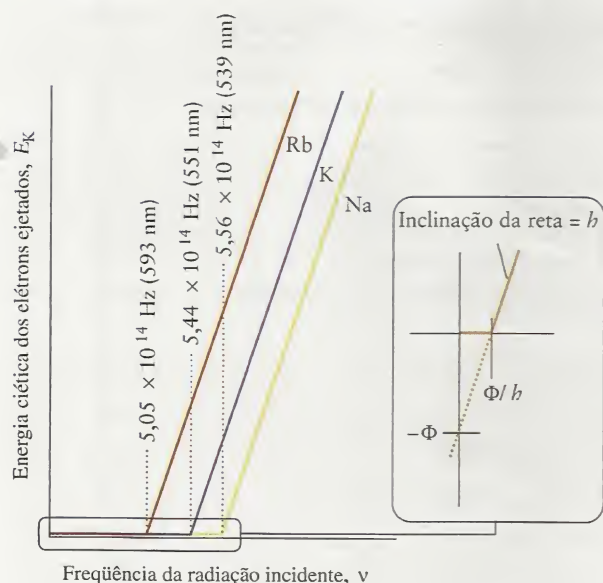



FIGURA 1.9 Quando fótons atingem um metal, não ocorre emissão de elétrons a menos que a radiação incidente tenha freqüência superior a um determinado valor, característico do metal. A energia cinética dos elétrons ejetados varia linearmente com a freqüência da radiação incidente. A expansão mostra a relação entre a inclinação da reta e as duas interseções com os parâmetros da equação 5.

3 A energia cinética do elétron ejetado do metal aumenta linearmente com a freqüência da radiação incidente, de acordo com a Eq. 5.

O efeito fotoelétrico dá forte suporte à visão de que a radiação eletromagnética consiste de fótons que se comportam como partículas. Entretanto, existem muitas outras evidências que mostram que a radiação eletromagnética comporta-se como ondas! A evidência mais contundente é a **difração**, o padrão de intensidades máximas e mínimas geradas por um objeto colocado no caminho de um feixe de luz (Fig. 1.10). Um padrão de difração é obtido quando máximos e mínimos de ondas que viajam por um caminho interferem com máximos e mínimos de ondas que viajam por outro caminho. Se os máximos coincidem, a amplitude da onda (sua altura) aumenta e dizemos que ocorre **interferência construtiva** (Fig. 1.11a). Se os máximos de uma onda coincidem com os mínimos de outra onda, a amplitude da onda diminui e dizemos que ocorre **interferência destrutiva** (Fig. 1.11b). Este efeito é a base física de uma das técnicas mais importantes de estudar a matéria. Assim, por exemplo, a difração de raios X é uma das mais importantes ferramentas para o estudo da estrutura de moléculas (veja Técnica Principal 3, após o Capítulo 5).

Vamos rever as evidências que temos sobre a natureza da radiação eletromagnética. Os resultados de alguns experimentos (o efeito fotoelétrico) nos levam a ver a radiação eletromagnética como algo semelhante a partículas. Os de outros experimentos (difração) nos levam a vê-la como ondas. Isto nos conduz ao coração da física moderna. Os experimentos nos obrigam a aceitar a **dualidade onda-partícula** da radiação eletromagnética, que combina os conceitos de ondas e de partículas. No modelo de ondas, a intensidade da radiação é proporcional ao quadrado da amplitude da onda. No modelo de partículas, a intensidade é proporcional ao número de fótons presentes em cada instante.

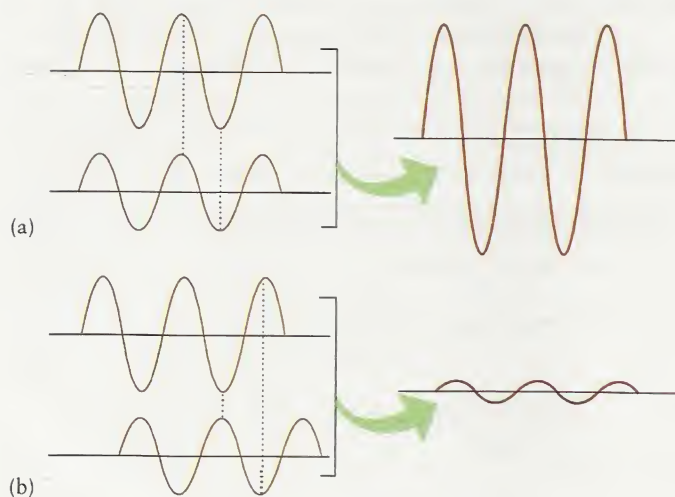



FIGURA 1.11 (a) Interferência construtiva. As duas ondas componentes (à esquerda) estão "em fase", isto é, os máximos e os mínimos coincidem. A resultante (à direita) tem amplitude igual à soma das amplitudes das ondas componentes. O comprimento de onda da radiação não é modificado pela interferência, somente a amplitude. (b) Interferência destrutiva. As duas ondas componentes estão "fora de fase", ou seja, os máximos de uma coincidem com os mínimos da outra. A onda resultante tem amplitude muito menor.

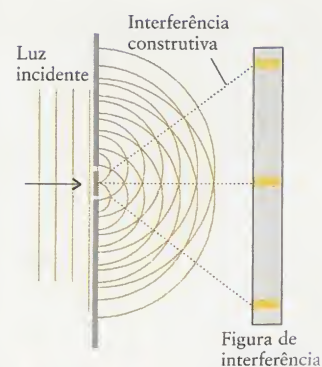



FIGURA 1.10 Nesta ilustração, os máximos das ondas de radiação eletromagnética são representados por linhas de cor laranja. Quando a radiação que vem da esquerda (as linhas verticais) passa através de duas fendas muito próximas, ondas circulares são geradas em cada fenda. Onde estas ondas interferem construtivamente (como indicado pelas posições das linhas pontilhadas), uma linha brilhante pode ser vista no anteparo atrás das fendas. Quando a interferência é destrutiva, o anteparo permanece escuro.

EXEMPLO 1.2 A interpretação de um feixe de luz em termos de fótons

Uma lâmpada de descarga de 25 W ($1\ W = 1\ J{\cdot}s^{-1}$) emite emite luz amarela de comprimento de onda 580 nm. Quantos fótons de luz amarela são gerados pela lâmpada em 1,0 s?

ESTRATÉGIA Deve-se esperar um grande número de fótons porque a energia de um único fóton é muito pequena. O número de fótons gerado em um determinado espaço de tempo é igual à energia total emitida dividida pela energia de um único fóton. Podemos calcular a energia de um fóton usando a Eq. 1, que converte o comprimento de onda em freqüência, e a Eq. 4, que converte freqüência em energia. Para reduzir erros de arredondamento, é melhor fazer a maior parte do trabalho utilizando símbolos e só introduzir os números no último estágio possível.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Determine a freqüência da luz a partir da Eq. 1.

Como $\lambda\nu = c$, $\nu = \dfrac{c}{\lambda}$

Etapa 2 Calcule a energia, $E_{fóton}$, de cada fóton de comprimento de onda λ

Como $E = h\nu$, $E_{fóton} = \dfrac{hc}{\lambda}$

Etapa 3 Divida a energia total, E_{total}, pela energia de um fóton para encontrar o número de fótons, N, que corresponde à energia total.

Como $N = \dfrac{E_{total}}{E_{fóton}}$, $N = \dfrac{E_{total}}{(hc / \lambda)} = \dfrac{\lambda E_{total}}{hc}$

Etapa 4 A energia total emitida pela lâmpada é sua potência (P em watts ou joules por segundo) multiplicada pelo tempo, t, em que ela permanece acesa.

Substituindo $E_{total} = P \times t$: $N = \dfrac{\lambda P t}{hc}$

Etapa 5 Expresse o comprimento de ondas em metros e insira os números.

$$N = \frac{(5{,}80 \times 10^{-7}\,m) \times (25\ J \cdot s^{-1}) \times (1{,}0 s)}{(6{,}626 \times 10^{-34} J \cdot s) \times (3{,}00 \times 10^{8} m \cdot s^{\pm 1})}$$

$$= \frac{5{,}80 \times 10^{-7} \times 25 \times 1{,}0}{6{,}626 \times 10^{-34} \times 3{,}00 \times 10^{8}}$$

$$= 7{,}3 \times 10^{19}$$

Este resultado significa que, quando você acende a lâmpada, ela gera cerca de 10^{20} fótons de luz amarela a cada segundo. Como esperado, é um número muito grande.

TESTE 1.4A Outra lâmpada de descarga produz 5,0 J de energia por segundo na região azul do espectro. Quantos fótons de luz azul (470 nm) serão gerados pela lâmpada após 8,5 s?

[*Resposta:* $1{,}0 \times 10^{20}$]

TESTE 1.4B Em 1,0 s, uma lâmpada que produz 25 J de energia por segundo em uma certa região do espectro emite $5{,}5 \times 10^{19}$ fótons de luz nessa região. Qual é o comprimento de onda da luz emitida?

Estudos da radiação do corpo negro levaram à hipótese de Planck da quantização da radiação eletromagnética. O efeito fotoelétrico evidencia a natureza de partícula da radiação eletromagnética. A difração evidencia sua natureza ondulatória.

1.3 Dualidade Onda-Partícula da Matéria

Se a radiação eletromagnética, que por longo tempo foi interpretada apenas como ondas, tem caráter dual, será que a matéria, que desde a época de Dalton foi entendida como sendo constituída por partículas, poderia ter propriedades de ondas? Em 1925, o cientista francês Louis de Broglie sugeriu que todas as partículas deveriam ser entendidas como tendo propriedades de ondas. Ele propôs, também, que o comprimento de onda associado à "onda da partícula" é inversamente proporcional à massa da partícula, m, e à velocidade, v, e que

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad (6a)$$

O produto da massa pela velocidade é chamado de **momento linear**, p, de uma partícula e, então, essa expressão pode ser escrita de forma mais simples, a chamada **relação de Broglie**:

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad (6b)^*$$

É simples verificar por que as propriedades de onda das partículas não são facilmente detectadas. De acordo com a relação de de Broglie, uma partícula de massa 1 g viajando a 1 $m{\cdot}s^{-1}$ tem comprimento de onda igual a

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{(1 \times 10^{-3}\ \text{kg}) \times (1\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1})} = 7 \times 10^{-31} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$$
$$= 7 \times 10^{-10}\text{m}$$

Esse comprimento de onda é muito pequeno para ser detectado. O mesmo se aplica a qualquer objeto macroscópico (visível) que viaje em velocidades normais.

O caráter ondulatório dos elétrons pôde ser observado quando foi demonstrado que eles sofrem difração. O experimento foi realizado em 1925 por dois cientistas norte-americanos, Clinton Davisson e Lester Germer, que focalizaram um feixe de elétrons rápidos em um monocristal de níquel. O arranjo regular dos átomos do cristal, cujos núcleos estão separados por 250 pm, funciona como uma rede que difrata as ondas e eles observaram um padrão de difração (Fig. 1.12). A difração de elétrons é agora uma técnica importante na determinação da estrutura de moléculas e na exploração na estrutura de superfícies sólidas.

EXEMPLO 1.3 Comprimento de onda de uma partícula

Estime o comprimento de onda de (a) um próton que se move a 1/100 da velocidade da luz, (b) uma bola de gude de massa 5,00 g que viaja a 1,00 $m{\cdot}s^{-1}$.

ESTRATÉGIA Use a relação de de Broglie, Eq. 6a. A massa do próton e a velocidade da luz são fornecidas na contracapa posterior. A expectativa é de que o objeto macroscópico, a bola de gude, tenha comprimento de onda muito pequeno. Lembre-se de expressar todas as quantidades em quilogramas, metros e segundos, e use 1 J = 1 $kg{\cdot}m^2{\cdot}s^{-2}$.

SOLUÇÃO (a) A massa do próton é $1{,}673 \times 10^{-27}$ kg e, a velocidade da luz, $2{,}998 \times 10^8$ $m{\cdot}s^{-1}$, então,

$$\text{Como } \lambda = \frac{h}{mv}, \quad \lambda = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}}{(1{,}673 \times 10^{-27}\text{kg}) \times (2{,}998 \times 10^8\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / 100}$$
$$= 1{,}32 \times 10^{-13} \frac{(\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \times \text{s}}{\text{kg} \times (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})} = 1{,}32 \times 10^{-13}\text{m}$$

Esse comprimento de onda corresponde a 0,132 pm. (b) A massa da bola de gude é $5{,}00 \times 10^{-3}$ kg; então,

$$\lambda = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}}{(5{,}00 \times 10^{-3}\text{kg}) \times (1{,}00\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1})} = 1{,}33 \times 10^{-31}\text{m}$$

Como era esperado, o comprimento de onda da bola de gude é muito pequeno para ser detectado. Entretanto, o comprimento de onda de um próton rápido não é muito menor do que o diâmetro de um átomo (cerca de 200 pm).

TESTE 1.5A Calcule o comprimento de onda de um elétron que viaja a 1/1.000 da velocidade da luz.

[*Resposta*: 2,43 nm]

TESTE 1.5B Calcule o comprimento de onda de uma bala de espingarda de massa 5,0 g que viaja a uma velocidade duas vezes superior à do som (a velocidade do som é 331 $m{\cdot}s^{-1}$).

Os elétrons (e a matéria, em geral) têm características de onda e de partícula.

FIGURA 1.12 Davisson e Germer mostraram que elétrons produzem um padrão de difração quando refletidos em um cristal. G. P. Thomson, trabalhando em Aberdeen, Escócia, mostrou que eles também fornecem um padrão de difração quando atravessam uma folha muito fina de ouro. Este último resultado é mostrado aqui. G. P. Thomson era filho de J. J. Thomson, que identificou o elétron (Seção B). Ambos receberam o Prêmio Nobel: J. J. Thomson por mostrar que o elétron é uma partícula e G. P. por mostrar que o elétron é uma onda.

1.4 Princípio da Incerteza

A dualidade onda-partícula não somente mudou nossa compreensão da radiação eletromagnética e da matéria, como também abalou as fundações da física clássica. Na mecânica clássica, uma partícula tem uma **trajetória** definida, isto é, segue um caminho em que a localização e o momento linear são especificados a cada instante. Por outro lado, não é possível especificar a localização precisa de uma partícula se ela se comporta como onda. Imagine uma onda em uma corda de violão, que se espalha por toda a corda, sem se localizar em um ponto determinado. Uma partícula com um momento linear determinado tem comprimento de onda determinado, mas, como não faz sentido falar da localização de uma onda, não é possível especificar a localização da partícula que tem um momento linear determinado.

Esta dificuldade não pode ser resolvida. A dualidade onda-partícula elimina a possibilidade de descrever a localização se o momento linear é conhecido e não se pode especificar a trajetória das partículas. Se soubermos que a partícula está *aqui* neste instante, não podemos dizer *nada* sobre onde ela estará um instante depois! A impossibilidade de conhecer a posição com precisão arbitrariamente grande se o momento linear é precisamente conhecido é um aspecto da **complementaridade** de posição e momento, isto é, se uma propriedade é conhecida, a outra não o pode ser. O **princípio da incerteza de Heisenberg** expressa quantitativamente essa complementaridade ao estabelecer que se a localização de uma partícula é conhecida com incerteza Δx, então, o momento linear paralelo ao eixo x somente pode ser conhecido com incerteza Δp, em que

$$\Delta p \Delta x \geq \tfrac{1}{2}\hbar \qquad (7)^*$$

O símbolo $\hbar$, que é lido como "h barrado", significa $h/2\pi$, uma combinação útil, encontrada freqüentemente na mecânica quântica. Pode-se ver, na contracapa posterior, que $\hbar = 1{,}05457 \times 10^{-34}$ J·s. A Equação 7 diz que se a incerteza na posição é muito pequena (Δx muito pequeno), então a incerteza no momento linear deve ser muito grande, e vice-versa (Fig. 1.13). O princípio da incerteza não tem conseqüências práticas importantes para objetos macroscópicos, mas é crucial para os elétrons dos átomos e para o entendimento científico da natureza.

(a)

(b)

FIGURA 1.13 Representação do princípio da incerteza. (a) A localização da partícula está mal definida; assim, o momento da partícula (representado pela flecha) pode ser especificado com precisão razoável. (b) A localização da partícula está bem definida e, assim, o momento não pode ser especificado com muita precisão.

EXEMPLO 1.4 Utilização do princípio da incerteza

Estime a incerteza mínima em (a) a posição de uma bola de gude de massa 1,0 g, sabendo que sua velocidade é conhecida no intervalo ± 1,0 mm·s^{-1} e (b) a velocidade de um elétron confinado em um diâmetro de um átomo típico (200. pm).

ESTRATÉGIA Deve-se esperar que a incerteza na posição de um objeto pesado, como uma bola de gude, seja muito pequena, mas que a incerteza da velocidade de um elétron, que é muito leve e está confinado em uma região de diâmetro pequeno, seja muito grande. Em cada caso, certifique-se de que as unidades usadas concordam com as de $\hbar$. (a) Pode-se calcular a incerteza de Δp a partir de $m\Delta v$, em que Δv é a incerteza da velocidade. Usa-se, então, a Eq. 7 para estimar a incerteza Δx sobre a posição, ao longo da direção da trajetória, assumindo $\Delta p \Delta x = \frac{1}{2}\hbar$ (o menor valor do produto das incertezas). Como a incerteza da velocidade é dada como mais ou menos um dado valor, a incerteza na velocidade, Δv, é igual a duas vezes esse valor. (b) Pode-se assumir que Δx é o diâmetro de um átomo e usar a Eq. 7 para estimar Δp. Com a massa do elétron dada na Tabela B.1, pode-se achar Δv a partir de $m\,\Delta v = \Delta p$.

SOLUÇÃO (a) Primeiro escreva a massa e a velocidade usando a base de unidades SI. A massa, m, é $1{,}0 \times 10^{-3}$ kg e a incerteza da velocidade, Δv, é $2 \times (1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{m·s}^{-1})$. A incèrteza mínima na posição, Δx, é

$$\text{Como } \Delta p \Delta x \geq \tfrac{1}{2}\hbar, \qquad \Delta x = \frac{\hbar}{2m\Delta v}$$

A introdução de números leva a

$$\Delta x = \frac{1{,}05457 \times 10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s}}{2 \times (1{,}0 \times 10^{-3}\text{kg}) \times (2{,}0 \times 10^{-3}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}$$

$$= \frac{1{,}05457 \times 10^{-34}}{2 \times 1{,}0 \times 10^{-3} \times 2{,}0 \times 10^{-3}} \frac{\text{J}\cdot\text{s}}{\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}} = 2{,}6 \times 10^{-29}\text{m}$$

Note que na última etapa usamos $1J = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$. Como previsto, essa incerteza é muito pequena.

(b) A massa de um elétron obtida da Tabela B.1 é $9{,}109 \times 10^{-31}$ kg. O diâmetro do átomo é 200×10^{-12} m, ou $2{,}00 \times 10^{-10}$ m. A incerteza da velocidade, Δv, é igual a $\Delta p/m$:

$$\text{Como } \Delta p \Delta x \geq \tfrac{1}{2}\hbar, \quad \Delta v = \frac{\Delta p}{m} = \frac{\hbar}{2m\Delta x}$$

$$\Delta v = \frac{1{,}05457 \times 10^{-34}\,\text{J} \cdot \text{s}}{2 \times (9{,}109 \times 10^{-31}\,\text{kg}) \times (2{,}00 \times 10^{-10}\,\text{m})}$$

$$= \frac{1{,}05457 \times 10^{-34}}{2 \times 9{,}109 \times 10^{-31} \times 2{,}00 \times 10^{-10}} \frac{\text{J} \cdot \text{s}}{\text{kg} \cdot \text{m}}$$

$$= 2{,}89 \times 10^5\,\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Como se esperava, a incerteza da velocidade do elétron é muito grande, cerca de $\pm 150\ km \cdot s^{-1}$.

Teste 1.6A Um próton é acelerado em um ciclotron até uma velocidade muito alta, que é conhecida dentro de $3{,}0 \times 10^2\ km \cdot s^{-1}$. Qual é a incerteza mínima de sua posição?

[*Resposta*: 0,10 pm]

Teste 1.6B A polícia acompanha um automóvel de massa 2,0 t ($1\ t = 10^3$ kg) em uma rodovia. Os guardas só têm certeza da localização do veículo dentro de 1 m. Qual é a incerteza mínima da velocidade do veículo?

A localização e o momento de uma partícula são complementares. Em outras palavras, ambos não podem ser conhecidos simultaneamente com precisão arbitrária. A relação quantitativa entre a precisão de cada medida é descrita pelo princípio da incerteza de Heisenberg, Eq. 7.

1.5 Funções de Onda e Níveis de Energia

Os cientistas do século XX tiveram que refazer sua descrição da matéria para levar em conta a dualidade onda-partícula. Um dos primeiros a formular uma teoria bem-sucedida foi o cientista austríaco Erwin Schrödinger, em 1927.

Como as partículas têm propriedades de onda, não podemos esperar que elas se comportem como objetos pontuais que se movem em trajetórias precisas. A abordagem de Schrödinger foi substituir a trajetória precisa da partícula por uma **função de onda**, ψ (a letra grega psi), uma função matemática com valores que variam com a posição. Não há nada de misterioso sobre a forma das funções de onda. Elas são funções matemáticas, como sen x, uma função que varia como uma onda, e e^{-x}, uma função que decai exponencialmente até zero.

O físico alemão Max Born propôs uma interpretação física para a função de onda. Na **interpretação de Born** da função de onda, *a probabilidade de encontrar uma partícula em uma região é proporcional ao valor de* ψ^2 (Fig. 1.14). Para ser mais preciso, ψ^2 é uma **densidade de probabilidade**, isto é, a probabilidade de que a partícula esteja em uma pequena região do espaço dividida pelo volume da região ocupada. Assim, para calcular a probabilidade de que a particula esteja em uma pequena região do espaço, é preciso multiplicar ψ^2 pelo volume da região. Por exemplo, se $\psi^2 = 0{,}1\ pm^{-3}$ em um ponto, então a probabilidade de encontrar a partícula em uma região de volume $2\ pm^3$ localizada nesse ponto será $(0{,}1\ pm^{-3}) \times (2\ pm^3) = 0{,}2$ isto é, 1 chance em 5. De acordo com a interpretação de Born, quando ψ^2 é grande, a partícula tem alta densidade de probabilidade e, quando ψ^2 é pequeno, a partícula tem baixa densidade de probabilidade.

Como o quadrado de qualquer número é sempre positivo, não temos de nos preocupar com o fato de ψ ter sinal negativo em algumas regiões do espaço (como também acontece com uma função como sen x), porque a densidade de probabilidade nunca é negativa. Quando ψ e, conseqüentemente, ψ^2, é 0, a densidade de probabilidade é zero para a partícula. A região do espaço em que ψ é 0 é um **nodo** da função de onda e podemos dizer que a partícula tem densidade de probabilidade zero nos nodos da função de onda.

A **equação de Schrödinger** é usada para calcular as funções de onda. Pode-se ver, na Figura 1.15, a equação saindo da cabeça de Schrödinger. Do ponto de vista formal, a equação para uma partícula de massa m que se move com energia potencial $V(x)$ é

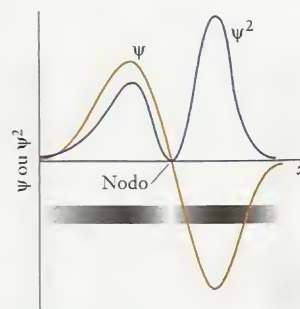



FIGURA 1.14 Interpretação de Born da função de onda. A densidade de probabilidade (a linha azul) é dada pelo quadrado da função de onda e representada como uma variação da densidade do sombreado da banda. Observe que a densidade de probabilidade é zero em um nodo. Um nodo é um ponto em que a função de onda passa pelo zero, não meramente se aproxima do zero.

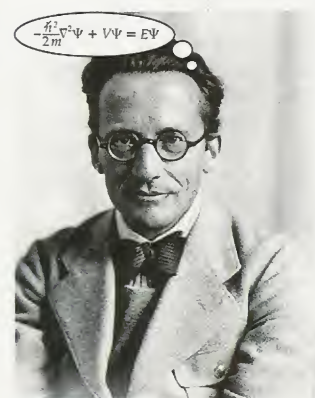



FIGURA 1.15 Erwin Schrödinger (1887 – 1961) pensando na sua equação.

Note o "passa pelo zero". Atingir o valor zero não é suficiente para ser considerado um nodo.

Para representar energia potencial neste contexto, usa-se comumente V e não E_P.

As derivadas são revistas no Apêndice 1F.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (8a)$$

A equação de Schrödinger é uma "equação diferencial", isto é, uma equação que relaciona as derivadas de uma função (neste caso, a segunda derivada de ψ, $d^2\psi/dx^2$) com o valor da função em cada ponto. É impossível resolvê-la exatamente, exceto em alguns casos muito simples. No presente texto, porém, só precisaremos usar a forma de algumas das suas soluções, sem levar em conta como foram obtidas. O lado esquerdo da equação de Schrödinger é usualmente escrito como $H\psi$, em que H é chamado de **hamiltoniano** do sistema, e a equação toma a forma aparentemente simples

$$H\psi = E\psi \quad (8b)^*$$

Um dos exemplos mais simples de função de onda é o de uma partícula de massa m confinada entre duas paredes rígidas separadas por uma distância L, sistema conhecido como **partícula em uma caixa** (Fig. 1.16). As formas das funções de onda desse sistema unidimensional, algumas das quais aparecem na ilustração, fazem sentido quando vemos a partícula como uma onda. Somente alguns comprimentos de onda podem existir na caixa, exatamente como ocorre com uma corda esticada, que só aceita certas freqüências. Pense na corda de um violão. Como ela está presa em cada extremidade, só pode adotar formas como as mostradas na Fig. 1.16. As formas das funções de onda são idênticas às das vibrações de um fio esticado e suas formas matemáticas obedecem à descrição de uma onda estacionária:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad n = 1, 2, \ldots \quad (9)$$

O número inteiro n determina as funções de onda e é chamado de "número quântico". Em geral, um **número quântico** é um inteiro (algumas vezes, a metade de um número inteiro) que determina a função de onda e especifica um estado. Ele pode ser usado para calcular o valor de uma propriedade do sistema. Pode-se, por exemplo, usá-lo para encontrar uma expressão para as energias associadas a cada função de onda.

Energia

6
5
4
3
2
1
x
0
L

FIGURA 1.16 Arranjo conhecido como "partícula em uma caixa", na qual uma partícula de massa m é confinada entre duas paredes impenetráveis, separadas pela distância L. As primeiras seis funções de onda e suas energias são mostradas. Os números à esquerda são os valores do número quântico n. Observe que existe uma energia do ponto zero porque n não pode ser zero.

Media Link — Gráfico Animado: Figura 1.16 Funções de onda partícula em uma caixa

COMO FAZEMOS ISSO (NÍVEL 1)?

A energia cinética de uma partícula de massa m relaciona-se com sua velocidade, v, por $E_K = \frac{1}{2}mv^2$. Podemos associar essa energia ao comprimento de onda da partícula, lembrando que o momento linear é $p = mv$ e usando a relação de Broglie (Eq. 6b):

$$E_K = \tfrac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

A energia potencial da partícula é zero em qualquer lugar dentro da caixa e, então, a energia total, E, é dada pela expressão de E_K, acima. Levando em conta que somente o conjunto dos múltiplos inteiros da metade do comprimento de onda pode existir na caixa (veja a Fig. 1.16: as ondas têm um antinodo (máximos e mínimos), dois antinodos, três antinodos, e assim por diante, cada antinodo correspondendo a uma meia onda). Em outras palavras, para uma caixa de comprimento L,

$$L = \tfrac{1}{2}\lambda, \lambda, \tfrac{3}{2}\lambda, \ldots = n \times \tfrac{1}{2}\lambda, \text{ com } n = 1,2,\ldots$$

Assim, os comprimentos de onda permitidos são

$$\lambda = 2L/n, \text{ com } n = 1,2,\ldots$$

Quando esses valores de λ são inseridos na expressão da energia, tem-se

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

COMO FAZEMOS ISSO (NÍVEL 2)?

A maneira mais exata – e mais geral – de encontrar os níveis de energia da partícula em uma caixa é resolver a equação de Schrödinger. Em primeiro lugar, devemos lembrar que a energia potencial da partícula é zero em qualquer ponto dentro da caixa. Assim, $V(x) = 0$ e a equação que devemos resolver é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=E\psi$$

Essa equação admite as soluções

$$\psi(x)=A\operatorname{sen}kx + B\cos kx$$

em que A, B e k são constantes, como pode ser verificado pela substituição das soluções na equação diferencial e o uso de $d(\operatorname{sen} kx)/dx = k \cos kx$ e $d(\cos kx)/dx = -k \operatorname{sen} kx$. Então, como

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\frac{d^2}{dx^2}\left(A\operatorname{sen}kx+B\cos kx\right)=-k^2\left(A\operatorname{sen}kx + B\cos kx\right)=-k^2\psi$$

podemos concluir, pela substituição dessa relação na equação de Schrödinger, que

$$E=\frac{k^2\hbar^2}{2m}=\frac{k^2h^2}{8\pi^2m}$$

Temos agora de encontrar o valor das constantes A, B e k. O primeiro ponto a observar é que a função de onda é zero fora da caixa, mas deve ser contínua. Portanto, para uma caixa de comprimento L, $\psi(x)$ deve ser zero nas paredes da caixa, em $x = 0$ e $x = L$. Costuma-se chamar essas restrições de "condições de contorno". Portanto, ao fazer $x = 0$, $\operatorname{sen} 0 = 0$ e $\cos 0 = 1$ em $\psi(x) = A \operatorname{sen} kx + B \cos kx$, encontramos $\psi(0) = B$. Entretanto, $\psi(0) = 0$; logo, $B = 0$ e a função de onda é

$$\psi(x)=A\operatorname{sen}kx$$

Essa expressão já se parece com a Eq. 9. Para encontrar o valor de k, devemos usar a segunda condição de contorno, isto é, $\psi(L) = 0$. Assim,

$$\psi(L)=A \operatorname{sen} kL=0$$

A não pode ser zero, porque $\psi(x)$ seria zero em qualquer ponto, isto é, a partícula não estaria dentro da caixa. Por isso, para garantir que $\psi(L) = 0$, devemos usar as relações $\operatorname{sen} n\pi = 0$ e $kL = n\pi$, com $n = 1, 2\ldots$ Temos, agora, que

$$\psi(x)=A\operatorname{sen}\frac{n\pi x}{L} \text{ com } n=1,2,\ldots$$

Para encontrar a última constante, A, temos de usar o fato de que a probabilidade de encontrar a partícula em uma região de comprimento dx em x é $\psi(x)^2dx$, e que a probabilidade total de encontrar a partícula entre $x = 0$ e $x = L$ é a soma (integral) dessas probabilidades e deve ser igual a um (a partícula deve estar em algum lugar dentro da caixa). Portanto,

$$\int_0^L \psi(x)^2 dx=A^2\int_0^L \operatorname{sen}^2\frac{n\pi x}{L}dx=1$$

O valor da integral é $L/2$, logo $A = (2/L)^{1/2}$ e a forma final da função de onda é a que já foi apresentada na Eq. 9. Além disso, como k está limitado aos valores $n\pi/L$, segue-se que a energia da partícula está limitada a

$$E=\frac{(n\pi/L)^2h^2}{8\pi^2m}=\frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

exatamente como encontramos no nível 1. Podemos observar que a quantização da energia (veja adiante) é uma conseqüência direta da imposição das condições de contorno sobre a função

de onda, a que ψ deve obedecer para ser aceitável. Neste exemplo, as condições de contorno são que ψ deve ser igual a zero nas duas paredes da caixa. Que a origem da quantização seja uma conseqüência da imposição de condições de contorno sobre a função de onda é um resultado geral para qualquer sistema.

Vimos que as energias permitidas para uma partícula de massa m em uma caixa em uma dimensão de comprimento L são

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad (10)^*$$

Uma das mais surpreendentes conclusões desta equação é que a energia da partícula é **quantizada**, isto é, ela é restrita a uma série de valores discretos chamados de **níveis de energia**. De acordo com a mecânica clássica, um objeto pode ter qualquer energia total – alta, baixa ou qualquer valor intermediário. Assim, por exemplo, uma partícula em uma caixa poderia, do ponto de vista clássico, saltar de uma parede à outra com qualquer velocidade e, portanto, com qualquer energia cinética. De acordo com a mecânica quântica, porém, a energia é quantizada, isto é, somente certos comprimentos de onda podem ser admitidos para a partícula em uma caixa. A quantização é como despejar água em um balde. A água parece ser um fluído contínuo que pode ser transferido em qualquer quantidade, grande ou pequena. Entretanto, a menor quantidade que conseguimos transferir é uma molécula de H_2O. A energia aparenta ser irrestrita na escala macroscópica, mas na escala subatômica, podemos somente transferir quantidades discretas para a partícula em uma caixa, que, por sua vez, só pode perder energia em quantidades discretas que correspondem às diferenças entre os níveis de energia. Como vimos na derivação da Eq. 10, a quantização é uma conseqüência das **condições de contorno**, isto é, das restrições colocadas sobre as funções de onda a que elas devem satisfazer em pontos diferentes do espaço (tal como caber exatamente na caixa).

Podemos usar a Eq. 10 para calcular a separação de energia entre dois níveis adjacentes com números quânticos n e n +1:

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2h^2}{8mL^2} - \frac{n^2h^2}{8mL^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} \qquad (11)$$

Pode-se ver que quando m ou L crescem, a separação entre os níveis de energia adjacentes decresce (Fig. 1.17). Essa é a razão pela qual ninguém notou que a energia era quantizada até que foram investigados sistemas muito pequenos, como um elétron em um átomo de hidrogênio. A separação entre os níveis é tão pequena, no caso de partículas de tamanhos comuns em recipientes de tamanhos comuns, que ela não pode ser detectada. Podemos ignorar completamente a quantização do movimento dos átomos de um gás em um frasco de tamanho comum.

Energia
6
5
4
3
2
1
7
6
5
4
3
2
1

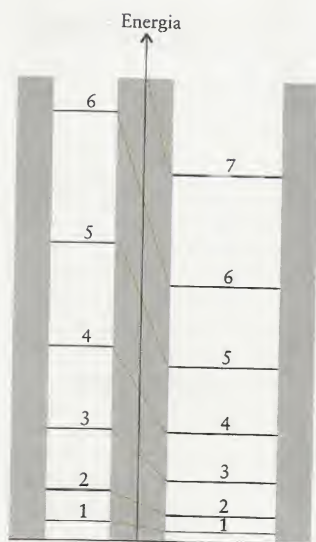



FIGURA 1.17 Quando a largura da caixa aumenta (compare as caixas à direita e à esquerda), os níveis de energia caem e ficam mais próximos.

EXEMPLO 1.5 Cálculo das energias de uma partícula em uma caixa

Imagine um átomo de hidrogênio como uma caixa unidimensional de comprimento 150 pm (o diâmetro aproximado do átomo) contendo um elétron e prediga o comprimento de onda da radiação emitida quando o elétron cai de um nível de energia mais alto para o nível de energia imediatamente abaixo.

ESTRATÉGIA No nível de energia mais baixo, $n = 1$, e podemos usar a Eq. 11, com $n = 1$ e $m = m_e$, a massa do elétron. A diferença de energia é emitida como um fóton de radiação, logo, podemos considerar a diferença de energia igual a $h\nu$ e expressar ν em termos do comprimento de onda correspondente usando a Eq. 1 ($\lambda = c/\nu$). Como já mencionamos, é melhor trabalhar o problema usando símbolos e introduzir os valores numéricos nas últimas etapas do cálculo.

SOLUÇÃO De acordo com a Eq. 11, com $n = 1$:

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{\lfloor (2\times 1)+1 \rfloor h^2}{8m_eL^2} = \frac{3h^2}{8m_eL^2}$$

Segue-se que,

de $h\nu = \dfrac{3h^2}{8m_eL^2}$ $\nu = \dfrac{3h}{8m_eL^2}$

e de $\lambda\nu = c$, $\lambda = \dfrac{c}{\nu} = \dfrac{8m_ecL^2}{3h}$

Inserindo, agora, os números:

$$\lambda = \frac{8 \times (9{,}109 \times 10^{-31}\,\text{kg}) \times (2{,}998 \times 10^{8}\,\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \times (1{,}50 \times 10^{-10}\,\text{m})^2}{3 \times (6{,}626 \times 10^{-34}\,\text{J} \cdot \text{s})}$$

$$= 2{,}47 \times 10^{-8} \frac{\text{kg} \times (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \times \text{m}^2}{(\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \times \text{s}} = 2{,}47 \times 10^{-8}\,\text{m}$$

Observe sempre o tratamento de uma coleção complicada de unidades: chegar às unidades corretas na resposta final é sinal de que você montou a equação corretamente. Esse comprimento de onda corresponde a 24,7 nm. O valor experimental para um elétron de um átomo de hidrogênio é 122 nm. Embora haja uma grande discrepância, o fato de o comprimento de onda predito ter aproximadamente a mesma ordem de grandeza do valor experimental sugere que uma teoria quântica do átomo baseada em um modelo tridimensional mais realista deveria levar a uma boa concordância.

TESTE 1.7A Use o mesmo modelo para o hélio, mas suponha que a caixa tem largura igual a 100 pm, porque o átomo é menor. Estime o comprimento de onda da mesma transição.

[*Resposta*: 11,0 nm]

TESTE 1.7B Use o mesmo modelo para o hidrogênio e estime o comprimento de onda da transição do nível de energia $n = 3$ para o nível $n = 2$.

Outra conseqüência surpreendente da Eq. 10 é que *uma partícula confinada não pode ter energia igual a zero*. Como o menor valor de n é 1 (que corresponde a uma onda de meio comprimento de onda), a energia mais baixa é $E_1 = h^2/8mL^2$. Este é o menor nível de energia possível e é chamado de **energia do ponto zero**. A existência de uma energia do ponto zero significa que, de acordo com a mecânica quântica, uma partícula nunca pode estar perfeitamente imóvel quando confinada entre duas paredes: ela possui sempre energia – neste caso, energia cinética – no mínimo igual a $h^2/8mL^2$. Esse resultado é consistente com o princípio da incerteza. Quando uma partícula está confinada entre duas paredes, a incerteza na posição não pode ser maior do que a distância entre as duas paredes. Como a posição não é *completamente* incerta, o momento linear deve ser também incerto e não podemos dizer que a partícula está imóvel. A partícula deve, portanto, ter alguma energia cinética. A energia de ponto zero é um fenômeno puramente quantomecânico e é muito pequena para sistemas macroscópicos. Uma bola de bilhar em uma mesa de jogo, por exemplo, tem energia do ponto zero desprezível, cerca de 10^{-67} J.

Por fim, a forma das funções de onda da partícula em uma caixa também fornece algumas informações interessantes. Vejamos as duas funções de onda de energia mais baixa, que correspondem a $n = 1$ e $n = 2$. A Figura 1.18 mostra, através da densidade do sombreado, a probabilidade de encontrar uma partícula. Pode-se ver que, quando a partícula é descrita pela função de onda ψ_1 (e tem energia $h^2/8mL^2$), ela tem maior probabilidade de ser encontrada no centro da caixa. Já a partícula descrita pela função de onda ψ_2 (com energia $h^2/2mL^2$) tem maior probabilidade de ser encontrada nas regiões entre o centro e as paredes, e menor probabilidade de ser encontrada no centro da caixa. Lembre-se de que as funções de onda não têm, por si só, significado físico: é preciso tomar o quadrado de ψ para poder interpretá-las em termos da probabilidade de encontrar a partícula em algum lugar.

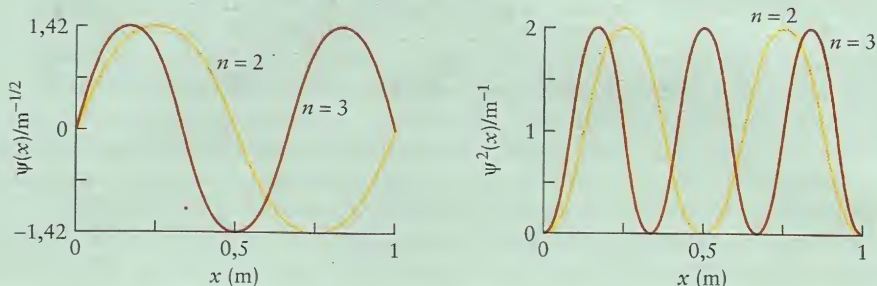
FIGURA 1.18 As duas funções de onda de energia mais baixa (ψ, laranja) para a partícula em uma caixa e as densidades de probabilidade correspondentes (ψ^2, azul). As densidades de probabilidade também são evidenciadas pela densidade do sombreado das bandas na parte inferior de cada função de onda.

EXEMPLO 1.6 Gráfico das funções de onda da partícula em uma caixa

(a) Use os Gráficos Animados do *site* deste livro na Web para lançar em gráfico a função de onda da partícula em uma caixa de $n = 2$ e $L = 1$ m. (b) Quantos nodos tem a função de onda? Qual é sua localização? (c) Repita as partes (a) e (b) para $n = 3$. (d) Que conclusão geral pode ser tirada sobre a relação entre n e o número de nodos da função de onda? (e) Converta o grá-

fico de $n = 2$ em uma função de distribuição de densidade de probabilidades. Em que valores de x deve ser mais provável encontrar a partícula? (f) repita a parte (e) para $n = 3$.

ESTRATÉGIA As funções de onda da partícula em uma caixa são dadas pela Eq. 9. Use o Gráfico Animado *Particle-in-a-Box Wavefunctions*, no sítio deste livro na Web para lançar os gráficos. (a) Para lançar o gráfico da função de onda, use os parâmetros $L = 1$ m e $n = 2$, estabeleça a faixa correspondente a toda a caixa ($x = 0$ a 1 m), marque a caixa $f(x)$ e pressione Novo Gráfico. (b) Os nodos estão no ponto em que a curva passa pelo zero. Para encontrar o valor de x, pressione o gráfico neste ponto. (c) Crie um novo gráfico, como anteriormente, mas use $n = 3$. (d) Procure uma regularidade entre o número de nodos e o valor do número quântico n. (e) Repita a parte (a) com a caixa $f^2(x)$ marcada e procure os máximos da função de densidade de probabilidade. (f) Repita a parte (e) para $n = 3$.

SOLUÇÃO (a)

(b) O gráfico de $n = 2$ tem um nodo em $x = 0{,}500$ m. (c) O gráfico de $n = 3$ tem dois nodos em $x = 0{,}333$ m e $x = 0{,}667$ m. (d) O número de nodos é igual a $n - 1$. (e) Os máximos ocorrem em $x = 0{,}25$ m e $x = 0{,}75$ m. (f) Os máximos ocorrem em $x = 0{,}17$ m, $x = 0{,}50$ m e $x = 0{,}83$ m.

TESTE 1.8A Verifique a conclusão da parte (d) do Exemplo 1.6 lançando a função de onda para $n = 4$ e determinando o número de nodos.

[*Resposta*: três nodos]

TESTE 1.8B Verifique a conclusão da parte (d) do Exemplo 1.6 lançando a função de onda para $n = 5$ e determinando o número de nodos.

A densidade de probabilidade de uma partícula estar em uma determinada posição é proporcional ao quadrado da função de onda nesse ponto. A função de onda é encontrada com a solução da equação de Schrödinger para a partícula. Quando isso é feito e as condições de contorno são adequadas, verifica-se que a partícula só pode ter certas energias discretas.

1.6 Espectros Atômicos e Níveis de Energia

Fortes evidências da validade da mecânica quântica vieram de sua capacidade de explicar os espectros atômicos. Quando uma corrente elétrica passa através de uma amostra de gás hidrogênio em baixa pressão, a amostra emite luz. A corrente elétrica, que é semelhante a uma tempestade de elétrons, quebra as moléculas de H_2 e excita os átomos de hidrogênio livres a energias mais altas. Esses átomos excitados descarregam rapidamente o excesso de energia através da emissão de radiação eletromagnética. Em seguida, eles se recombinam para formar moléculas de H_2.

Os componentes de freqüências ou comprimentos de onda diferentes são chamados de *linhas* porque nos primeiros experimentos de espectroscopia, a radiação proveniente da amostra era passada através de uma fenda e depois por um prisma. A imagem da fenda era então focalizada em uma chapa fotográfica, onde aparecia como uma linha.

Quando a luz branca atravessa um prisma, obtém-se um espectro contínuo de luz (Fig. 1.19a). Quando, porém, a luz emitida pelos átomos de hidrogênio excitados passa pelo prisma, verifica-se que a radiação tem um certo número de componentes ou **linhas espectrais** (Fig. 1.19b). A linha mais intensa (em 656 nm) é vermelha e é possível observar que os átomos excitados do gás brilham com esta cor. Os átomos de hidrogênio excitados também emitem radiação ultravioleta e infravermelha, que são invisíveis a olho nu, mas podem ser detectadas eletrônica e fotograficamente.

A série de linhas discretas que formam o espectro dos átomos de hidrogênio foi um enigma para os espectroscopistas da época. Eles se perguntavam como um átomo podia emitir exclusivamente certas freqüências de radiação eletromagnética e não todas simultaneamente. A única res-

(a)

Radiação infravermelha | Radiação ultravioleta

(b)

Série de Balmer | Série de Lyman

954,6 656,3 486,1 434,0 410,2 Comprimento de ondas (nm) 121,6 102,6 97,3

Infravermelha Visível Ultravioleta

FIGURA 1.19 (a) Espectro visível. (b) Espectro completo do átomo de hidrogênio. As linhas espectrais foram distribuídas em vários grupos, chamados de séries, duas das quais são mostradas com seus nomes.

Energia → A B

FIGURA 1.20 Quando um átomo sofre uma transição de um estado de energia mais alta para um estado de energia mais baixa, ele perde energia que é emitida como um fóton. Quanto maior for a energia perdida, maior será a freqüência (e menor o comprimento de onda) da radiação emitida.

Os componentes de diferentes freqüências ou comprimento de onda são chamados *linhas* porque, nos recentes experimentos espectroscópicos, a radiação da amostra era passada por uma fenda e então por um prisma; a imagem da fenda era então focada em uma chapa fotográfica, onde aparecia como uma linha.

posta possível é que um átomo só pode perder energia em certas quantidades discretas. Esta resposta, por sua vez, sugere que um elétron *só pode existir em uma série de níveis discretos*, exatamente como a partícula em uma caixa. Quando um elétron sofre uma **transição**, isto é, uma mudança de estado, ele muda de um nível de energia mais alto para outro, mais baixo, e a diferença de energia, $\Delta E = E_{superior} - E_{inferior}$, é emitida como um fóton. Como a energia do fóton é $h\nu$, em que h é a constante de Planck, a freqüência ν de uma linha de um espectro se relaciona com a diferença de energia entre os dois níveis (Figura 1.20):

$$h\nu = E_{superior} - E_{inferior} \qquad (12)^*$$

Essa relação é chamada de **condição de freqüência de Bohr**. Cada linha espectral vem de uma transição específica. A análise do espectro permite construir um diagrama de níveis de energia para o átomo, que é chamado de **diagrama de níveis de energia** (Fig 1.21).

A primeira pessoa a identificar um padrão nas linhas na região visível do espectro foi Joseph Balmer, um professor suíço. Ele observou, em 1885, que as freqüências de todas as linhas conhecidas até então podiam ser geradas pela expressão

$$\nu \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \qquad n=3,4,\ldots \qquad (13)$$

Com o avanço das técnicas experimentais, outras linhas foram descobertas. Coube ao espectroscopista sueco Johann Rydberg verificar que elas podiam ser preditas pela expressão

$$\nu = \mathcal{R}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad n_1 = 1, 2, \ldots \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \ldots \qquad (14)^*$$

Aqui, $\mathcal{R}$ é uma constante empírica (determinada experimentalmente), hoje conhecida como **constante de Rydberg**. Seu valor é $3{,}29 \times 10^{15}$ Hz. Esta fórmula empírica para as linhas, juntamente com a condição de freqüência de Bohr, sugerem fortemente que os níveis de energia são proporcionais a $\mathcal{R}/n^2$. A **série de Balmer** corresponde ao conjunto de linhas com $n_1 = 2$ (e $n_2 = 3, 4, \ldots$). A **série de Lyman**, um conjunto de linhas na região do ultravioleta do espectro, tem $n_1 = 1$ (e $n_2 = 2, 3, \ldots$) (Fig. 1.22).

Outra conseqüência da quantização é que um átomo só pode *absorver* radiação em certas freqüências. A energia do fóton que se aproxima excita os elétrons de um nível quântico para outro. Se fizermos passar luz através de um vapor formado pelos átomos de um elemento, veremos seu *espectro de absorção*, isto é, uma série de linhas escuras sobre um fundo contínuo (Fig. 1.23). As linhas do espectro de absorção têm as mesmas freqüências das linhas do espectro de emissão. Os espectros de absorção são usados pelos astrônomos para identificar elementos na superfície das estrelas.

Espectro 0 ∞ 3 2 1 Energia → Transições Freqüência →

FIGURA 1.21 O espectro do átomo de hidrogênio (reproduzido acima) mostra o arranjo dos níveis de energia do átomo, porque cada linha provém da transição de elétrons entre dois estados específicos. A freqüência da radiação emitida em uma transição é proporcional à diferença de energia entre os dois níveis de energia envolvidos. O zero de energia corresponde à separação completa entre o próton e o elétron. Os números à direita identificam os níveis de energia: eles são exemplos de números quânticos.

Ultravioleta
Raios X
Raios Y

Espectro no infravermelho e na região de microondas

400 450 500 550 600 650 700 750

Comprimento de onda, λ (nm)

FIGURA 1.23 Quando a luz branca passa através de átomos vaporizados, a radiação é absorvida em freqüências que correspondem às energias de excitação dos átomos. Mostramos uma pequena seção do espectro do sol, no qual átomos das camadas externas absorvem a radiação que vem da parte interna da estrela. Muitas das linhas são atribuídas ao hidrogênio, mostrando que as camadas mais externas e mais frias do sol contêm hidrogênio.

n ∞ 3 2 1

0, $-\frac{1}{9}h\mathcal{R}$, $-\frac{1}{4}h\mathcal{R}$, $-h\mathcal{R}$

Energia

Balmer séries

Lyman séries

FIGURA 1.22 Níveis de energia permitidos para o átomo de hidrogênio segundo a Eq. 14. Os níveis são nomeados pelo número quântico n, que varia de 1 (para o estado mais baixo) até o infinito (para a separação total entre o próton e o elétron).

EXEMPLO 1.7 Identificação de uma linha do espectro do hidrogênio

Calcule o comprimento de onda da radiação emitida por um átomo de hidrogênio na transição de um elétron entre os níveis $n_2 = 3$ e $n_1 = 2$. Identifique na Figura 1.19b a linha espectral produzida por essa transição.

ESTRATÉGIA A freqüência da linha provocada por uma transição é dada pela Eq. 14. Converta a freqüência em comprimento de onda usando a Eq. 1. O comprimento de onda deveria corresponder a uma das linhas da série de Balmer mostrada na Fig. 1.19b.

SOLUÇÃO Para a transição de um nível $n_2 = 3$ para um nível $n_1 = 2$ podemos usar a Eq. 14, com $n_1 = 2$ e $n_2 = 3$,

$$\nu = \mathcal{R}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{5}{36}\mathcal{R}$$

Como $\lambda\nu = c$,

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{(5/36)\mathcal{R}} = \frac{36c}{5\mathcal{R}}$$

Substituindo os valores de c e $\mathcal{R}$

$$\lambda = \frac{36 \times (2{,}998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1})}{5 \times (3{,}29 \times 10^{15}\text{s}^{-1})} = \frac{36 \times 2{,}998 \times 10^8}{5 \times 3{,}29 \times 10^{15}}\text{m} = 6{,}57 \times 10^{-7}\text{m}$$

Este comprimento de onda, 657 nm, corresponde à linha vermelha da série de Balmer. Luz com este comprimento de onda é absorvida quando o elétron é promovido do nível $n = 2$ para o nível $n = 3$ e emitida quando o elétron retorna ao nível $n = 2$.

TESTE 1.9A Repita o cálculo para a transição do estado $n = 4$ ao estado $n = 2$ e identifique a linha espectral na Figura 1.19b.

[*Resposta*: 486 nm, linha azul]

TESTE 1.9B Repita o cálculo para a transição do estado $n = 5$ ao estado $n = 2$ e identifique a linha espectral na Figura 1.19b.

A observação de linhas espectrais discretas sugere que um elétron em um átomo pode assumir somente determinadas energias. As transições entre esses níveis de energia geram ou absorvem fótons obedecendo à condição de freqüência de Bohr.

MODELOS ATÔMICOS

Nossa próxima tarefa é combinar as propriedades ondulatórias dos elétrons com o modelo nuclear dos átomos e explicar o estranho diagrama de níveis de energia observado experimentalmente no átomo de hidrogênio. Agiremos em duas etapas. Em primeiro lugar, iremos desenvolver um modelo quantomecânico do átomo de hidrogênio. Em seguida, usaremos o modelo para explicar as estruturas dos átomos que têm mais de um elétron, para ver como algumas idéias simples explicam não apenas os espectros atômicos mas também a estrutura da Tabela Periódica.

1.7 Número Quântico Principal

Um elétron em um átomo é como a partícula em uma caixa, no sentido de que ele está confinado ao átomo pela ação do núcleo. Podemos, portanto, esperar que as funções de onda do elétron obedeçam a algumas condições de contorno, como as que encontramos ao ajustar uma onda às paredes de um vaso. Como observamos no caso da partícula em uma caixa, essas restrições resultam na quantização da energia e na existência de níveis discretos de energia.

Para encontrar os níveis de energia de um elétron em um átomo de hidrogênio, é necessário resolver a equação de Schrödinger apropriada. Para escrever a equação, é preciso inserir na Eq. 8 a expressão apropriada da energia potencial, V. No caso de um elétron em um átomo de hidrogênio, a energia potencial de Coulomb do elétron, com carga $-e$ (Seção A), varia conforme a distância, r, do núcleo, com carga $+e$, como segue (já sabemos que prefere-se usar V e não E_P neste contexto):

$$V(r)=\frac{(-e)(+e)}{4\pi\varepsilon_0 r}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (15)$$

Resolver a equação de Schrödinger para uma partícula com essa energia potencial é difícil, mas Schrödinger o conseguiu em 1927. Ele descobriu que os níveis de energia permitidos são

$$E_n=-\frac{h\mathcal{R}}{n^2} \qquad \mathcal{R}=\frac{m_e e^4}{8h^3\varepsilon_0^2} \qquad n=1,2,\ldots \qquad (16a)^*$$

Esses níveis de energia têm exatamente a forma sugerida pelos comprimentos de onda das linhas medidas espectroscopicamente, mas agora temos uma expressão para $\mathcal{R}$ em termos de constantes mais fundamentais. Quando os valores adequados das constantes são inseridos na expressão de $\mathcal{R}$, o valor obtido é $3{,}29 \times 10^{15}$ Hz, o mesmo valor determinado experimentalmente. Essa harmonia foi um triunfo para a teoria de Schrödinger e para a mecânica quântica. Uma expressão muito semelhante se aplica a outros íons com um elétron, como He^+ e C^{5+}, com número atômico Z:

$$E_n=-\frac{Z^2h\mathcal{R}}{n^2} \qquad (16b)$$

Quanto maior for o valor de Z, mais fortemente o elétron estará ligado ao núcleo; logo, essas energias são sucessivamente mais negativas para os átomos pesados, a partir do átomo de hidrogênio.

A Figura 1.22 mostra os níveis de energia calculados pela Eq. 16. Os sinais negativos na Figura 1.22 e na Eq. 16 significam que a energia de um elétron em um átomo de hidrogênio é sempre menor do que a de um elétron livre. O **número quântico principal**, n, é um inteiro que indica os níveis de energia, de $n = 1$ para o primeiro nível (mais baixo, mais negativo), $n = 2$ para o segundo, e assim por diante, até o infinito. O nível de energia mais baixo possível para o elétron em um átomo de hidrogênio, $-h\mathcal{R}$, corresponde a $n = 1$. Este estado de energia mais baixo é conhecido como **estado fundamental** do átomo. Um átomo de hidrogênio é normalmente encontrado em seu estado fundamental, com o elétron no nível $n = 1$. A energia do elétron ligado aumenta no diagrama de níveis de energia quando n aumenta. Ele alcança o topo do diagrama, que corresponde a $E = 0$, quando n chega ao infinito e liberta-se. Nesse ponto, o elétron já não está mais ligado ao átomo. Esse processo é chamado de **ionização**. A diferença de energia entre o estado fundamental e o estado ionizado é a energia necessária para remover um elétron de um átomo neutro em seu estado fundamental.

A energia de ionização é discutida em detalhes na Seção 1.16.

Os níveis de energia de um átomo de hidrogênio, Eq. 16, são definidos pelo número quântico principal, n = 1, 2,..., e formam uma série convergente, como mostra a Fig. 1.22.

1.8 Orbitais Atômicos

As funções de onda de elétrons em átomos são chamadas de **orbitais atômicos**. O nome foi escolhido para sugerir alguma coisa menos definida do que uma "órbita" de um elétron em torno de um núcleo e também para considerar a natureza de onda do elétron. As expressões ma-

temáticas dos orbitais atômicos – que são soluções da equação de Schrödinger – são mais complicadas do que as funções seno da partícula em uma caixa, mas as suas características essenciais são relativamente simples. Por outro lado, nunca devemos perder de vista a interpretação de que o *quadrado* da função de onda é proporcional à densidade de probabilidade do elétron em cada ponto. Para visualizar essa densidade de probabilidade, imaginamos uma nuvem centrada no núcleo. A densidade da nuvem em cada ponto representa a probabilidade de encontrar o elétron naquele ponto. As regiões mais densas da nuvem, portanto, correspondem às posições em que a probabilidade de encontrar o elétron é maior.

Para interpretar a informação contida em cada orbital atômico precisamos saber como identificar a localização de cada ponto em torno de um núcleo. É muito útil descrever estas posições em termos de **coordenadas esféricas polares**, em que cada ponto é representado por três coordenadas

- r, a distância ao centro do átomo;
- θ (teta), o ângulo relativo à parte positiva do eixo z (o "pólo norte"), que podemos relacionar à "latitude"; e
- ϕ (fi), o ângulo relativo ao eixo z, a "longitude".

As latitudes geográficas são medidas a partir do equador, não dos pólos.

A Fig. 1.24 mostra a definição dessas coordenadas. A função de onda, que, em geral, varia a cada ponto, pode ser escrita como uma função das coordenadas, $\psi(r, \theta, \phi)$. Por outro lado, é possível escrever a função de onda como o produto de duas funções; uma que depende somente de r e outra que depende somente dos ângulos θ e ϕ. Ou seja,

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi) \qquad (17)^*$$

A função $R(r)$ é chamada de **função de onda radial**, e a função $Y(\theta, \phi)$ de **função de onda angular**. Assim, a função de onda que corresponde ao estado fundamental do átomo de hidrogênio é

$$\psi(r,\theta,\phi)=\overbrace{\frac{2e^{-r/a_0}}{a_0^{3/2}}}^{R(r)}\times\overbrace{\frac{1}{2\pi^{1/2}}}^{Y(\theta,\phi)}=\frac{e^{-r/a_0}}{\left(\pi a_0^3\right)^{1/2}} \qquad a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

No modelo de átomo de hidrogênio proposto por Niels Bohr, o elétron se deslocava em uma órbita circular de raio a_0 em torno do núcleo. O princípio da incerteza fez com que esse modelo fosse descartado.

A quantidade a_0 é chamada de **raio de Bohr**. Ao inserir os valores das constantes fundamentais, vê-se que $a_0 = 52,9$ pm. Para esta função de onda, a função de onda angular Y é uma constante, $1/2\pi^{1/2}$, independentemente dos ângulos, e a função de onda radial R decai exponencialmente a 0 quando r aumenta. Uma das funções de onda do nível de energia imediatamente acima (a $E_2 = -\frac{1}{4}hR$) é

Veremos adiante que, com exceção do estado fundamental, existe mais de uma função de onda para cada nível de energia.

$$\psi(r,\theta,\phi)=\overbrace{\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} re^{-r/2a_0}}^{R(r)}\times\overbrace{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\theta\cos\phi}^{Y(\theta,\phi)}$$

$$=\frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi a_0^3}\right)^{1/2} re^{-r/2a_0}\operatorname{sen}\theta\cos\phi$$

Observe a dependência dessa função de onda em relação aos ângulos θ e ϕ.

A Tabela 1.2a mostra as funções de alguns dos outros orbitais atômicos para R e a Tabela 1.2b, para Y. Para entender estas tabelas, é necessário saber que cada função de onda está associada a três números quânticos, n, l e m_l. Como veremos, n está relacionado ao *tamanho* e à *energia* do orbital, l, a sua *forma* e m_l, a sua *orientação* no espaço.

Já encontramos o número quântico principal, n, que especifica a energia do orbital (pela Eq.16). Em um átomo de hidrogênio, todos os orbitais atômicos com o mesmo valor de n têm a mesma energia e diz-se que eles pertencem à mesma **camada** do átomo.

O segundo número quântico necessário para especificar um orbital é l, o **número quântico do momento angular do orbital**. Esse número quântico pode ter os valores

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$$

FIGURA 1.24 Coordenadas esféricas polares: r é o raio, θ é a latitude, e ϕ é o ângulo azimutal.

Existem n valores diferentes de l para cada valor de n. Para $n = 3$, por exemplo, l pode assumir qualquer um de três valores, 0, 1 e 2. Os orbitais de uma camada com número quântico prin-

TABELA 1.2 Funções de Onda do Hidrogênio (Orbitais Atômicos), $\psi = RY$

(a) Funções de onda radiais, $R_{nl}(r)$			(b) Funções de onda angulares, $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$		
n	l	$R_{nl}(r)$	l	"m_l"*	$Y_{lm_l}(\theta, \phi)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$	1	x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\cos\phi$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$		y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3-\frac{2Zr}{a_0}+\frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$		z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
	1	$\frac{2}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{3a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$	2	xy	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta\cos 2\phi$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$		yz	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta\operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi$
				zx	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta\operatorname{sen}\theta\cos\phi$
				x^2-y^2	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta\operatorname{sen}2\phi$
				z^2	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \left(3\cos^2\theta-1\right)$

Nota: Em cada caso $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$, ou próximo a 52,9 pm. Para o hidrogênio, Z = 1.
*Em todos os casos, exceto $m_l = 0$, os orbitais são somas e diferenças de orbitais com valores determinados de m_l.

cipal n, portanto, caem em n grupos (cada qual identificado por um valor diferente de l), que são chamados de **subcamadas**. Existe somente uma subcamada no nível $n = 1$ ($l = 0$), duas no nível $n = 2$ ($l = 0$ e 1), três no nível $n = 3$ ($l = 0$, 1 e 2), e assim por diante. Todos os orbitais com $l = 0$ são chamados de **orbitais** *s*; os de $l = 1$ são chamados de **orbitais** *p*; os de $l = 2$ são chamados de **orbitais** *d*; e os de $l = 3$ são chamados de **orbitais** *f*. Embora valores maiores de l (que correspondem aos orbitais *g*, *h*,...) sejam possíveis, os valores menores (0, 1, 2 e 3) são os únicos que os químicos precisam na prática.

Os nomes vem da classificação antiga, em inglês, das linhas espectroscópicas, como "*s*harp" (estreita), "*p*rincipal" (principal), "*d*iffuse" (difusa) e "*f*undamental" (fundamental).

Assim como os valores de n podem ser usados para calcular a energia de um elétron, os valores de l permitem o cálculo de outra propriedade física. Como o nome sugere, l nos dá o **momento angular do orbital** do elétron, uma medida da velocidade com que o elétron circula em redor do núcleo.

$$\text{Momento angular do orbital} = \{l(l+1)\}^{1/2}\hbar \quad (18)^*$$

Um elétron *s*, para o qual $l = 0$, tem momento angular do orbital igual a zero. Isso significa que deveríamos imaginar o elétron não como se estivesse circulando em redor do núcleo, mas simplesmente distribuído em volta dele. Um elétron em um orbital *p* tem momento angular diferente de zero (de magnitude $2^{1/2}\hbar$); logo, pode-se imaginá-lo como se estivesse circulando em redor do núcleo. Um elétron em um orbital *d* tem momento angular maior, $6^{1/2}\hbar$; um elétron em um orbital *f* tem momento angular ainda maior, $12^{1/2}\hbar$, e assim por diante.

Um aspecto importante do átomo de hidrogênio é que todos os orbitais de uma mesma camada têm a mesma energia, independentemente do valor do momento angular (pode-se ver na Eq. 16 que l não aparece na expressão da energia). Dizemos que os orbitais de uma camada de um átomo de hidrogênio são **degenerados**, isto é, têm a mesma energia. Essa degenerescência só é verdadeira no caso do átomo de hidrogênio e dos íons de um elétron (como He^{+} e U^{91+}).

O terceiro número quântico necessário para especificar um orbital é m_l, o **número quântico magnético**, que distingue entre si os orbitais de uma subcamada. Este número quântico pode assumir os valores

$$m_l = l, l - 1, \ldots, - l$$

Existem $2l + 1$ valores diferentes de m_l para cada valor de l e, portanto, $2l + 1$ orbitais em uma subcamada de número quântico l. Assim, quando $l = 1$, $m_l = +1, 0, -1$ (observe que um sinal + é sempre utilizado para valores positivos de m_l); logo, existem três orbitais p em uma dada camada. Podemos dizer, de outra maneira, que uma subcamada com $l = 1$ tem três orbitais.

O número quântico magnético nos dá a *orientação* do movimento orbital do elétron. Mais especificamente, ele nos diz que o momento angular do orbital em torno de um eixo arbitrário é igual a $m_l\hbar$, enquanto o resto do movimento orbital (para completar a quantidade $\{l(l + 1)\}^{1/2}\hbar$)está em torno de outros eixos. Assim, por exemplo, se $m_l = +1$, então o momento angular do orbital do elétron em torno do eixo arbitrário é $+\hbar$, enquanto que se $m_l = -1$, o momento angular do orbital do elétron em torno do mesmo eixo arbitrário é $-\hbar$. Se $m_l = 0$, então o elétron não está circulando em torno do eixo arbitrário selecionado. As diferenças de sinal significam que a direção do movimento dos ponteiros se inverte, isto é, o elétron em um estado circula no sentido do movimento do relógio e o elétron no outro estado circula no sentido anti-horário.

A Fig. 1.25 e a Tabela 1.3 resumem a hierarquia das camadas, subcamadas e orbitais. Cada combinação possível dos três números quânticos especifica um orbital. Assim, o elétron no estado fundamental de um átomo de hidrogênio tem a especificação $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$. Como $l = 0$, a função de onda do estado fundamental é um exemplo de orbital s e é conhecida como $1s$. Cada camada tem um orbital s e o orbital s da camada com número quântico n é chamado de **orbital** $\boldsymbol{ns}$.

Os orbitais s são independentes dos ângulos θ e ϕ, e, por isso, dizemos que eles são **esfericamente simétricos** (Fig. 1.26). A densidade de probabilidade de um elétron no ponto (r, θ, ϕ) quando ele está em um orbital $1s$ é obtida a partir da função de onda do estado fundamental do átomo de hidrogênio:

$$\psi^2(r,\theta,\phi) = \frac{e^{-2r/a_0}}{\pi a_0^{\,3}} \qquad (19)$$

FIGURA 1.25 Sumário do arranjo das camadas, subcamadas e orbitais em um átomo e os números quânticos correspondentes. Note que o número quântico m_l é uma caracterização alternativa dos orbitais individuais: em química, é mais comum usar x, y e z, como será mostrado nas Figs. 1.31 – 1.33.

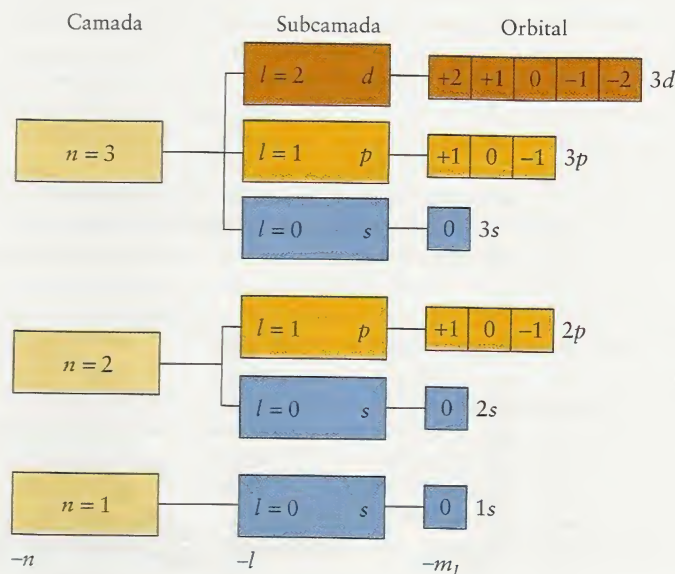



TABELA 1.3 Números Quânticos dos Elétrons nos Átomos

Nomes	Símbolo	Valores	Especifica	Indica
principal	n	1, 2, . . .	camadas	tamanho
momento orbital angular*	l	0, 1, . . . , $n - 1$	subcamada $l = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$ $s, p, d, f, g, \ldots$	forma
magnético	m_l	$l, l-1, \ldots, -l$	orbitais de subcamada	orientação
magnético de spin	m_s	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	estado de spin	direção do spin

* Também chamado de *número quântico azimutal*.

Em princípio, a nuvem nunca chega ao valor zero, mesmo quando r tende a um valor muito grande. Por isso, poderíamos imaginar o átomo maior do que a Terra! Como, entretanto, a chance de encontrar um elétron a uma distância da ordem de 250 pm a partir do núcleo é praticamente nula, os átomos têm, na realidade, um volume muito pequeno. Como a alta densidade da núvem no núcleo mostra, o elétron em um orbital s tem uma probabilidade diferente de zero de ser encontrado no núcleo: como $l = 0$, não existe momento angular do orbital para retirar o elétron do núcleo.

Densidade de probabilidade
Nuvem de elétrons

FIGURA 1.26 Nuvem eletrônica tridimensional correspondente a um elétron em um orbital 1s do hidrogênio. A densidade da sombra representa a probabilidade de encontrar o elétron em um determinado ponto. O gráfico superposto mostra como a probabilidade varia conforme a distância do ponto ao núcleo, ao longo de qualquer raio.

EXEMPLO 1.8 Amostra de exercício: Cálculo da probabilidade de encontrar um elétron em uma determinada posição

Qual é a probabilidade de encontrar o elétron em um pequeno volume colocado a uma distância a_0 do núcleo em relação à probabilidade de encontrá-lo em um volume de mesmo tamanho localizado no núcleo?

SOLUÇÃO Devemos calcular a razão entre os quadrados das funções de onda nos dois pontos:

$$\frac{\text{Densidade de probabilidade em } r = a_0}{\text{Densidade de probabilidade em } r = 0} = \frac{\psi^2(a_0,\theta,\phi)}{\psi^2(0,\theta,\phi)} = \frac{e^{-2a_0/a_0}/\pi a_0^{\ 3}}{1/\pi a_0^{\ 3}}$$

$$= \frac{e^{-2}/\pi a_0^{\ 3}}{1/\pi a_0^{\ 3}} = e^{-2} = 0{,}14$$

Ou seja, a probabilidade de encontrar um elétron em um pequeno volume a uma distância a_0 do núcleo representa somente 14% da probabilidade de encontrar um elétron em um mesmo volume localizado no núcleo.

TESTE 1.10A Calcule a mesma razão, mas em um ponto mais distante, em $r = 2a_0$, a partir do núcleo.

[*Resposta*: 0,018]

TESTE 1.10B Calcule a mesma razão, mas em um ponto situado à distância $3a_0$ do núcleo.

A **função de distribuição radial**, P, está intimamente relacionada à função de onda $\psi = RY$ e é dada por

$$P(r) = r^2R(r)^2 \tag{20a}$$

Para os orbitais s, essa expressão equivale a

$$P(r) = 4\pi r^2\psi(r)^2 \tag{20b*}$$

e é a forma geralmente utilizada. Ela só se aplica, entretanto, aos orbitais s, enquanto a Eq. 20a se aplica a qualquer tipo de orbital. A função de distribuição radial tem significado especial: ela nos dá *a probabilidade de encontrar o elétron segundo um determinado eixo, independentemente da direção*. Mais especificamente, a probabilidade de encontrar o elétron em uma camada de raio r e espessura δr é dada por $P(r)\delta r$ (Fig. 1.27). Tenha cuidado em distinguir a função de distribuição radial da função de onda e seu quadrado, a densidade de probabilidade:

Função de distribuição radial, $4\pi r^2\psi^2 a_0$
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
1s
2s
3s
0 10 20
Raio, r/a_0

FIGURA 1.27 A função de distribuição radial mostra a densidade de probabilidade de encontrar um elétron em uma dada distância do núcleo, independentemente da direção. O gráfico mostra a função de distribuição radial dos orbitais 1s, 2s e 3s do hidrogênio. Observe que o raio mais provável (que corresponde ao maior máximo) aumenta quando n aumenta.

Qual é a aparência, em três dimensões, de um orbital *s*?

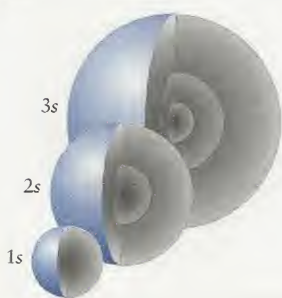



FIGURA 1.28 Os três orbitais *s* de energia mais baixa. A maneira mais simples de desenhar um orbital atômico é como uma superfície limite, uma superfície dentro da qual existe uma alta probabilidade (tipicamente 90%) de encontrar o elétron. Usaremos azul para os orbitais *s*, mas a cor é usada somente para auxiliar a identificação. O sombreado das superfícies limite é uma indicação aproximada da densidade de elétrons em cada ponto.

Media Link Animação Figura 1.28 Orbitais s

Não existe relação *direta* entre os valores de m_l e a designação dos orbitais *x*, *y*, *z*: os orbitais marcados com os eixos são combinações de orbitais de número quântico m_l.

A função de onda nos dá, através de $\psi(r)^2\delta V$, a probabilidade de encontrar o elétron no pequeno volume δV localizado em uma posição determinada (especificada por r, ϕ e θ).

A função de distribuição radial nos dá, através de $P(r)\delta r$, a probabilidade de encontrar o elétron na faixa de raio δr, em um dado valor do raio, independentemente de θ e ϕ.

A função de distribuição radial da população da terra, por exemplo, é zero até cerca de 6.400 km do centro da Terra, cresce muito rapidamente, e, então, cai novamente até quase zero (para levar em conta o pequeno número de pessoas que mora nas montanhas ou está voando em aviões).

Observe que para *todos* os orbitais, não somente os orbitais *s*, *P* é zero no núcleo, porque a camada na qual estamos procurando o elétron reduziu-se ao volume zero. (A densidade de probabilidade para um orbital *s* é diferente de zero no núcleo, mas aqui estamos multiplicando esta grandeza por um volume que se reduz a zero no núcleo.) Quando *r* aumenta, o valor de $4\pi r^2$ também aumenta (a camada está ficando maior), mas, para um orbital 1*s*, o quadrado da função de onda, $\psi(r)^2$, tende a zero. Como resultado, o produto de $4\pi r^2$ e $\psi(r)^2$ começa em zero, passa por um máximo e tende novamente a zero. O valor de *P* é um máximo em a_0, o raio de Bohr. Assim, o raio de Bohr corresponde ao raio em que um elétron de um orbital 1*s* tem a maior probabilidade de ser encontrado.

Ao invés de desenhar o orbital *s* como uma nuvem, os químicos usualmente desenham sua **superfície limite**, isto é, a superfície que inclui as regiões mais densas da nuvem. Entretanto, embora a superfície limite seja mais facilmente desenhada, ela não é a melhor representação do átomo, porque ele não tem limites pronunciados e não é tão localizado como a superfície limite sugere. É na superfície limite do orbital que o elétron tem probabilidade máxima de ser encontrado. Um orbital *s* tem superfície limite esférica (Fig. 1.28), porque a nuvem eletrônica é esférica. Os orbitais *s* que têm energiais mais altas, têm superfícies limite esféricas de diâmetro progressivamente maior. Sua variação radial é também mais complicada, com nodos em certas posições que podem ser encontradas através das funções de onda (Fig. 1.29).

Uma subcamada com $l = 1$ tem três orbitais *p*. Um orbital *p* tem dois lobos de sinais opostos (Fig. 1.30). Os dois lobos são separados por uma região plana chamada de **plano nodal**, que passa pelo núcleo e na qual $\psi = 0$. Um elétron *p* nunca será encontrado neste plano, de modo que nunca será encontrado no núcleo. Essa diferença em relação aos orbitais *s*, que será da maior importância para o entendimento da estrutura da Tabela Periódica, tem origem no fato de que um elétron no orbital *p* tem momento angular diferente de zero, o que o afasta do núcleo. Existem três orbitais *p* em cada subcamada, que correspondem aos números quânticos $m_l = +1, 0, -1$. Entretanto, os químicos referem-se comumente aos orbitais relacionando-os com os eixos que correspondem aos lobos que eles acompanham. Assim, preferimos nos referir aos orbitais como p_x, p_y e p_z (Fig. 1.31).

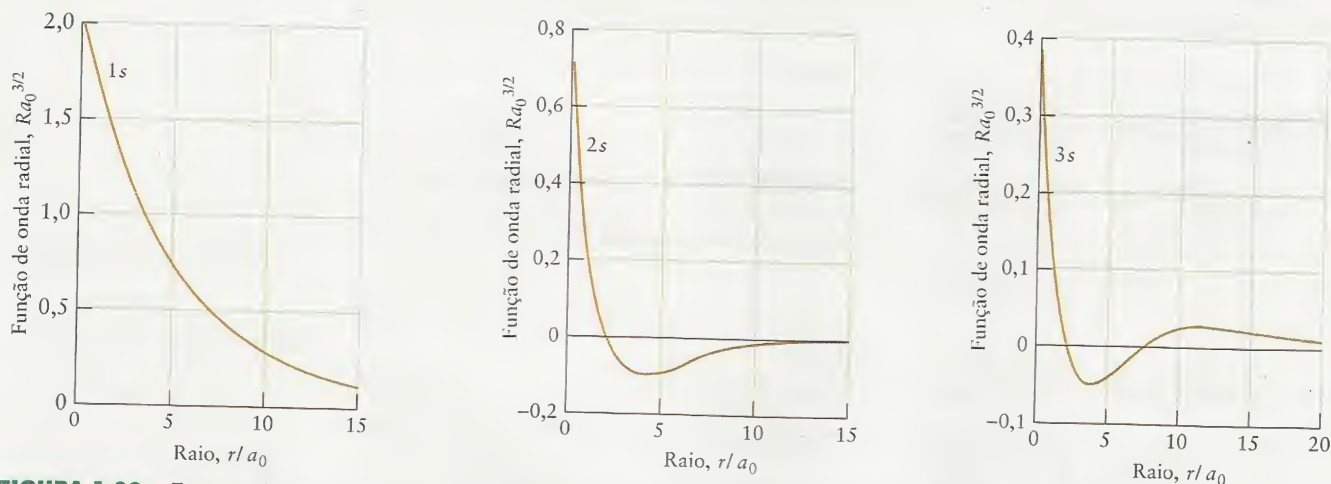



FIGURA 1.29 Funções de onda radiais dos três primeiros orbitais *s* de um átomo de hidrogênio. Observe que o número de nodos radiais cresce (como $n - 1$) com a distância média do elétron ao núcleo (compare com a Fig. 1.27). Como a densidade de probabilidade é dada por ψ^2, todos os orbitais *s* têm densidade de probabilidade diferente de zero no núcleo.

Media Link Graficos Animados Figura 1.29 Orbitais atômicos hidrogenóides

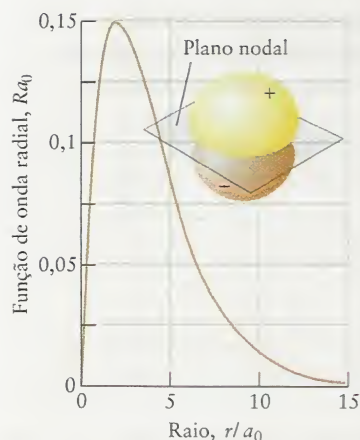



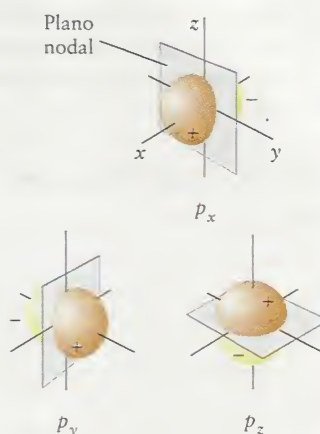
FIGURA 1.30 Superfície limite e variação radial de um orbital $2p$ colocado no eixo z (vertical). Todos os orbitais p têm superfícies limite com formas semelhantes, incluindo um plano nodal. Note que o orbital tem sinais opostos (destacado pela diferença progressiva de cor) de cada lado do plano nodal.

Qual é a diferença entre estes três orbitais p?

FIGURA 1.31 Existem três orbitais p de mesma energia que ficam ao longo de três eixos perpendiculares. Usaremos amarelo para indicar os orbitais p: amarelo escuro para o lobo positivo e amarelo claro para o lobo negativo.

Media Link — Animação Figura 1.31 Orbitais p

Uma subcamada com $l = 2$ tem cinco orbitais d. Cada orbital d tem quatro lobos, exceto o orbital chamado de d_{z^2}, que tem forma mais complexa (Fig. 1.32). Uma camada com $l = 3$ tem sete orbitais f com formas ainda mais complicadas (Fig. 1.33).

O número total de orbitais em uma camada com número quântico principal n é n^2. Para confirmar esta regra é preciso lembrar que l tem valores inteiros de zero a $n - 1$ e que o número de orbitais em uma subcamada é $2l + 1$ para um dado valor de l. Assim, por exemplo, para $n = 4$, existem quatro subcamadas com $l = 0, 1, 2, 3$, isto é, um orbital s, três orbitais p, cinco orbitais d e sete orbitais f, respectivamente. Existem, portanto, $1 + 3 + 5 + 7 = 16$, ou 4^2, orbitais na camada $n = 4$ (Fig. 1.34)

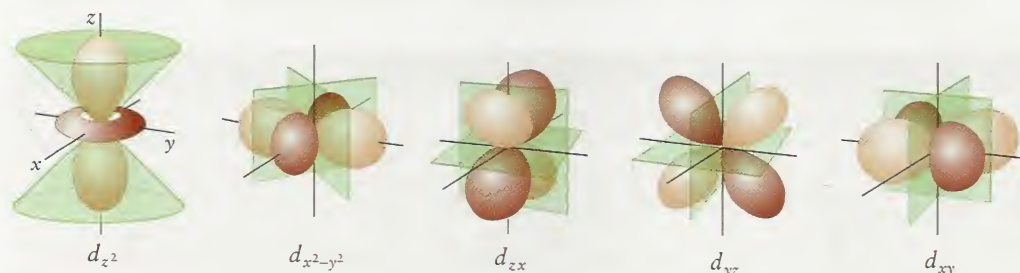



FIGURA 1.32 A superfície limite de um orbital d é mais complicada do que a dos orbitais s e p. Existem cinco orbitais d de uma dada energia. Quatro deles têm quatro lobos e o último é ligeiramente diferente. Em nenhum caso, um elétron que ocupa um orbital d será encontrado no núcleo. Usaremos a cor laranja para indicar os orbitais d: laranja escuro para os lobos positivos e laranja claro para os lobos negativos.

Que orbitais d têm densidade eletrônica significativa no plano xy?

Media Link — Animação Figura 1.32 Orbitais d

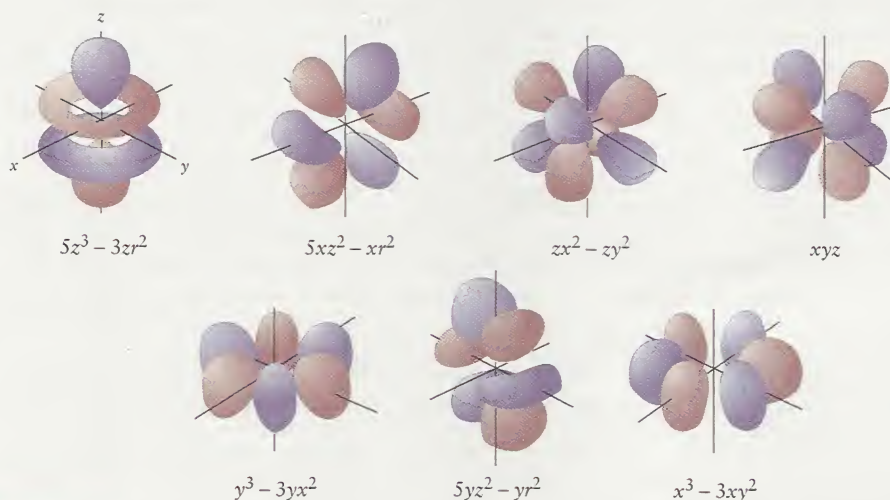



FIGURA 1.33 Os sete orbitais f de uma camada (com $n = 3$) têm aparência muito complexa. Suas formas detalhadas não serão usadas novamente neste texto. Entretanto, sua existência é importante para o entendimento da Tabela Periódica, da presença dos lantanídeos e actinídeos e das propriedades dos últimos elementos do bloco d. A cor mais escura mostra o lobo positivo e a cor mais clara, o lobo negativo.

FIGURA 1.34 Existem 16 orbitais na camada $n = 4$, cada um dos quais pode aceitar dois elétrons (veja a Seção 1.12), no total de 32 elétrons.

$m_s = +\frac{1}{2}$

$m_s = -\frac{1}{2}$

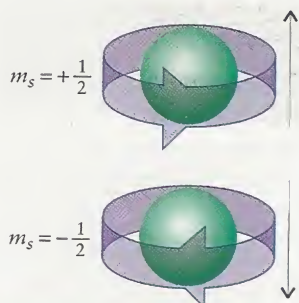



FIGURA 1.35 Os dois estados de spin de um elétron podem ser representados como rotações horária e anti-horária em torno de um eixo que passa pelo elétron. Os dois estados são identificados pelo número quântico m_s e representados pelas setas mostradas à direita.

A localização de um elétron em um átomo é descrita por uma função de onda conhecida como orbital atômico. Os orbitais atômicos são designados pelos números quânticos n, l e m_l, e organizam-se em camadas e subcamadas, como resumido na Fig. 1.25.

1.9 Spin do Elétron

O cálculo de Schrödinger das energias dos orbitais do hidrogênio foi um marco no desenvolvimento da teoria atômica moderna. Entretanto, as linhas espectrais observadas não tinham exatamente a freqüência predita por ele. Em 1925, dois físicos holandeses, naturalizados americanos, Samuel Goudsmit e George Uhlenbeck, propuseram uma explicação para essas pequenas diferenças. Eles sugeriram que um elétron podia se comportar, de certo modo, como uma esfera que gira, algo parecido com um planeta em torno de seu eixo. Esta propriedade é chamada de **spin**.

De acordo com a mecânica quântica, um elétron tem dois estados de spin, representados pelas setas ↑ e ↓ ou pelas letras gregas α e β. Pode-se imaginar o elétron girando no sentido anti-horário a uma dada velocidade (o estado ↑) ou no sentido horário, exatamente na mesma velocidade (o estado ↓). Esses dois estados de spin são distinguidos por um quarto número quântico, o **número quântico magnético de spin**, m_s. Este número quântico só pode assumir dois valores: $+\frac{1}{2}$ indica um elétron ↑ e $-\frac{1}{2}$ indica um elétron ↓ (Fig. 1.35). O Quadro 1.1 descreve um experimento que confirma essas propriedades do spin do elétron.

Um elétron tem a propriedade de spin. O número quântico ms descreve o spin, que pode ter um de dois valores.

QUADRO 1.1 Como Sabemos... que um Elétron tem Spin?

O spin do elétron foi primeiro detectado experimentalmente por dois cientistas alemães, Otto Stern e Walter Gerlach, em 1920. Eles aproveitaram o fato de que uma carga elétrica em movimento gera um campo magnético e, por isto, um elétron com spin deveria se comportar como um pequeno ímã.

Para executar seu experimento (veja a ilustração), Stern e Gerlach removeram todo o ar de um vaso e fizeram passar por ele um campo magnético muito pouco homogêneo. Eles, então, injetaram um feixe fino de átomos de prata pelo vaso na direção de um detector. Pelas razões explicadas na Seção 1.12, os átomos de prata têm 46 elétrons emparelhados e um elétron desemparelhado, o que faz com que o átomo comporte-se como um elétron desemparelhado que se desloca sobre uma plataforma pesada, o resto do átomo.

Placa coletora

Feixe de átomos

Ímã

Representação esquemática do aparelho utilizado por Stern e Gerlach. No experimento, um feixe de átomos divide-se em dois ao passar entre os pólos de um ímã. Os átomos de um feixe têm um elétron desemparelhado na orientação ↑, e os do outro, na orientação ↓.

Se o elétron tem spin e se comporta como uma bola que gira, o eixo de giro poderia apontar em qualquer direção. O elétron, então, deveria comportar-se como um ímã que poderia adotar qualquer orientação em relação ao campo magnético aplicado. Neste caso, uma faixa larga de átomos de prata deveria aparecer no detector, porque o campo atrairia os átomos de prata diferentemente, de acordo com a orientação do spin. Foi exatamente isso que Stern e Gerlach observaram quando fizeram o experimento pela primeira vez.

Esse resultado inicial era enganador. O experimento é difícil porque os átomos colidem um com o outro no feixe. Um átomo que se move em uma direção pode ser facilmente empurrado pelos vizinhos em outra direção. Quando Stern e Gerlach refizeram o experimento, eles usaram um feixe de átomos muito menos denso, reduzindo assim o número de colisões entre os átomos. Nessas condições, eles viram duas bandas estreitas. Uma banda era formada pelos átomos que passavam pelo campo magnético com uma orientação de spin e a outra, pelos átomos de spin contrário. As duas bandas estreitas confirmaram que um elétron tem spin e também que ele pode adotar somente duas orientações.

O spin do elétron é a base da técnica experimental chamada de *ressonância paramagnética do elétron* (EPR), que é usada para estudar as estruturas e movimentos de moléculas e íons que têm elétrons desemparelhados. A técnica baseia-se na detecção da energia necessária para fazer passar um eletron de uma das orientações de spin para a outra. Como o experimento de Stern e Gerlach, ela só funciona com íons ou moléculas que têm elétrons desemparelhados.

1.10 Estrutura Eletrônica do Hidrogênio

Vamos rever o que já sabemos do átomo de hidrogênio imaginando o que acontece com seu elétron quando o átomo adquire energia. Inicialmente, o elétron está no menor nível de energia, isto é, o estado fundamental do átomo, em que $n = 1$. O único orbital com essa energia é o orbital 1*s*; logo, dizemos que o elétron **ocupa** um orbital 1*s* ou que ele é um "elétron 1*s*". O elétron do átomo de hidrogênio no estado fundamental é descrito por quatro números quânticos cujos valores são:

$$n = 1 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = +\tfrac{1}{2} \text{ ou} -\tfrac{1}{2}$$

Ambos os estados de spin são permitidos.

Quando um átomo adquire energia suficiente (pela absorção de um fóton de radiação, por exemplo) para que seu elétron atinja a camada em que $n = 2$, ele pode ocupar qualquer um de quatro orbitais. Nessa camada, existem um orbital 2*s* e três orbitais 2*p*, e todos devem ter a mesma energia. Quando um elétron é descrito por uma destas funções de onda, dizemos que ele "ocupa" um orbital 2*s* ou um orbital 2*p*, ou, então, que ele é um elétron 2*s* ou 2*p*. A distância média de um elétron ao núcleo quando ele ocupa um dos orbitais da camada $n = 2$, é maior do que quando $n = 1$. Podemos, então, imaginar que o átomo aumenta de tamanho quando é excitado energeticamente. Se o átomo adquire mais energia ainda, o elétron move-se para a camada em que $n = 3$ e o átomo torna-se ainda maior. Nesta camada, o elétron pode ocupar qualquer um de nove orbitais (um 3*s*, três 3*p* e cinco 3*d*). Quando o átomo absorve mais energia, ainda, o elétron move-se novamente para mais longe ainda do núcleo e ocupa a camada em que $n = 4$, na qual 16 orbitais estão disponíveis (um 4*s*, três 4*p*, cinco 4*d* e sete 4*f*).

O estado do elétron em um átomo de hidrogênio é definido por quatro números quânticos n, l, m_l e m_s. Quando o valor de n aumenta, o tamanho do átomo aumenta.

TESTE 1.11A Em um determinado estado, os três números quânticos do elétron de um átomo de hidrogênio são $n = 4$, $l = 2$ e $m_l = -1$. Em que tipo de orbital esse elétron está localizado?

[*Resposta*: 4*d*]

TESTE 1.11B Em um determinado estado, os três números quânticos do elétron de um átomo de hidrogênio são $n = 3$, $l = 1$ e $m_l = -1$. Em que tipo de orbital esse elétron está localizado?

A ESTRUTURA DOS ÁTOMOS COM MUITOS ELÉTRONS

Todos os átomos neutros, exceto o hidrogênio, têm mais de um elétron. Um átomo neutro de um elemento com número atômico $Z > 1$ têm Z elétrons. Esses átomos são conhecidos como **átomos com muitos elétrons**, ou átomos com mais de um elétron. Aproveitaremos, nas próximas três seções, o que já aprendemos sobre o átomo de hidrogênio para ver como a presença de mais de um elétron afeta a energia dos orbitais atômicos. As estruturas eletrônicas que resultam são a chave das propriedades periódicas dos elementos e da capacidade dos átomos em formar ligações químicas.

Os átomos com muitos elétrons são também chamados de "átomos polieletrônicos".

1.11 Energias dos Orbitais

Os elétrons em átomos de muitos elétrons ocupam orbitais semelhantes aos do átomo de hidrogênio. Entretanto, as energias desses orbitais são não iguais às do átomo de hidrogênio. O núcleo de um átomo com muitos elétrons tem um número maior de cargas do que o núcleo do hidrogênio e atrai os elétrons mais fortemente, diminuindo sua energia. Entretanto, os elétrons também se repelem uns aos outros, o que aumenta sua energia. No caso do átomo de hélio, por exemplo, em que a carga do núcleo é $+2e$, a energia potencial total é dada por três termos:

$$V = -\overbrace{\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}^{\text{atração}} - \overbrace{\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}^{\text{atração}} + \overbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}}^{\text{repulsão}} \qquad (21)$$

em que r_1 é a distância do elétron 1 ao núcleo, r_2 é a distância do elétron 2 ao núcleo, e r_{12} é a distância entre os dois elétrons. Os dois termos com sinal negativo (que indica que a energia diminui quando r_1 ou r_2 diminuem) correspondem à atração entre o núcleo e cada um dos dois

Juntamente com os decifradores de códigos e os metereologistas, os químicos estão entre os maiores usuários de computadores, que eles utilizam para calcular estruturas eletrônicas detalhadas de átomos e moléculas.

elétrons. O termo com sinal positivo (que indica que a energia aumenta quando r_{12} diminui) corresponde à repulsão entre os dois elétrons. Com essa energia potencial, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente, mas soluções numéricas muito acuradas podem ser obtidas com o auxílio de computadores.

O número de elétrons afeta as propriedades do átomo. No átomo de hidrogênio, com um elétron, não ocorre repulsão elétron-elétron. Vimos que todos os orbitais de uma determinada camada têm a mesma energia. Assim, por exemplo, o orbital $2s$ e os três orbitais $2p$ têm a mesma energia. Nos átomos com muitos elétrons, entretanto, o resultado de experimentos espectroscópicos e de cálculos mostra que as repulsões elétron-elétron fazem com que a energia dos orbitais $2p$ seja mais alta do que a de um orbital $2s$. O mesmo ocorre na camada $n = 3$, em que os três orbitais $3p$ ficam mais altos do que o orbital $3s$, e os cinco orbitais $3d$ ficam ainda mais altos (Fig. 1.36). Como podemos explicar essas diferenças de energia?

Assim como é atraído pelo núcleo, cada elétron é repelido pelos demais elétrons. Como resultado, ele está menos fortemente ligado ao núcleo do que estaria sem a influência dos outros elétrons. Dizemos que cada elétron está **blindado** pelos demais para a atração total do núcleo. A blindagem reduz efetivamente a atração entre o núcleo e os elétrons. A **carga nuclear efetiva**, $Z_{ef}e$, experimentada pelo elétron é sempre menor do que a carga nuclear real, Ze, porque as repulsões elétron-elétron trabalham contra a atração do núcleo. Uma aproximação *grosseira* da energia de um elétron em um átomo com muitos elétrons é uma versão da Eq. 16b em que o número atômico verdadeiro é substituído pelo número atômico efetivo:

$$E_n = -\frac{Z_{ef^2}h\mathcal{R}}{n^2} \qquad (22)$$

Observe que os demais elétrons não "bloqueiam" a influência do núcleo. Eles simplesmente providenciam uma interação repulsiva coulombiana adicional que corrige parcialmente a atração do núcleo sobre os elétrons. A atração do núcleo sobre os elétrons no átomo de hélio, por exemplo, é menor do que a que a carga +2 deveria exercer, mas é maior do que a carga +1 que seria esperada se cada elétron balanceasse exatamente uma carga positiva.

Um elétron s de qualquer das camadas pode ser encontrado em uma região muito próxima do núcleo (lembre-se de que, para um orbital s, ψ^2 é diferente de zero no núcleo), e podemos dizer que ele pode **penetrar** através das camadas internas. Um elétron p penetra muito menos, porque o momento angular do orbital impede a aproximação entre o elétron e o núcleo (Fig. 1.37). Vimos que sua função de onda tem um nodo que atravessa o núcleo; logo, a densidade de probabilidade do elétron é zero no núcleo para um elétron p. Como o elétron p penetra me-

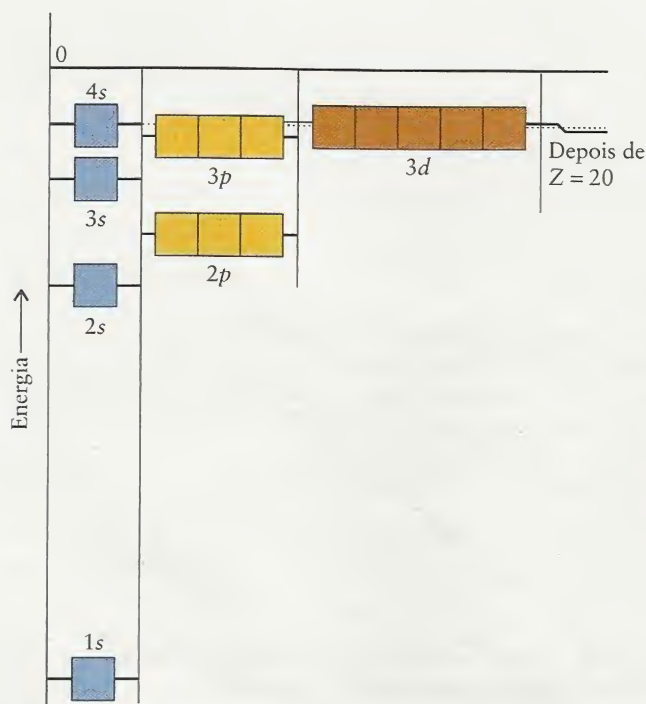



FIGURA 1.36 Energias relativas das camadas, subcamadas e orbitais de átomos de muitos elétrons. Cada uma das caixas pode ser ocupada por dois elétrons, no máximo. Note a mudança na ordem de energias dos orbitais $3d$ e $4s$ após $Z = 20$.

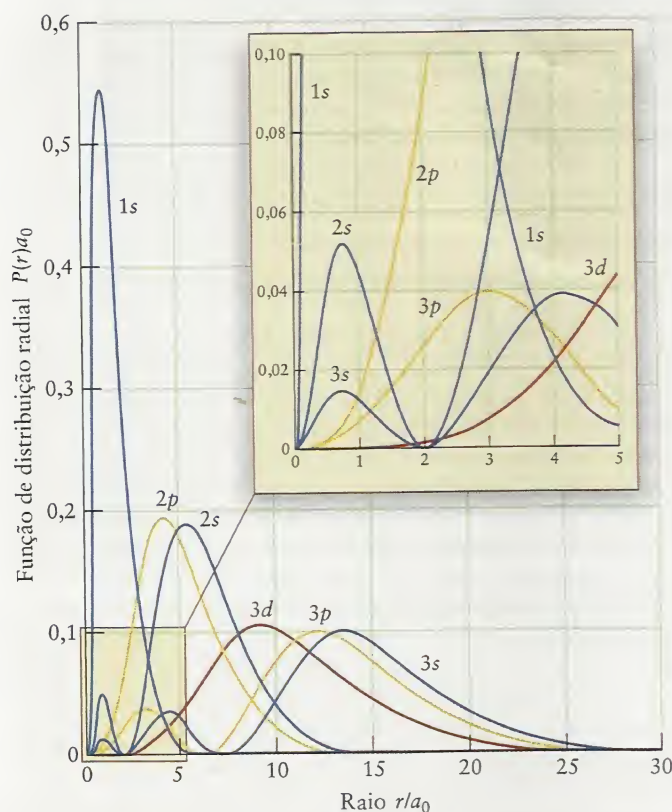



FIGURA 1.37 Funções de distribuição radial dos orbitais s, p e d das primeiras três camadas do átomo de hidrogênio. Observe que os máximos de probabilidade dos orbitais de uma mesma camada estão próximos uns dos outros. Note, entretanto, que um elétron em um orbital ns tem probabilidade mais alta de ser encontrado perto do núcleo do que um elétron em um orbital np ou nd.

nos que um elétron s através das camadas internas do átomo, ele está mais efetivamente blindado em relação ao núcleo e por isso experimenta uma carga efetiva menor do que a que um elétron s experimenta. Em outras palavras, um elétron s está mais firmemente ligado ao núcleo do que um elétron p e tem energia ligeiramente menor (mais negativa). Um elétron d está menos firmemente ligado ao núcleo do que um elétron p da mesma camada, porque é menos capaz ainda de se aproximar do núcleo. Isto é, os elétrons d têm energia mais alta do que os elétrons p da mesma camada, que por sua vez, têm energia mais alta do que os elétrons s daquela camada.

Os efeitos da penetração e da blindagem podem ser grandes. Um elétron 4s pode ter energia muito mais baixa do que um elétron 4p ou 4d. Ele pode ter até energia inferior à de um elétron 3d do mesmo átomo (veja a Figura 1.36). A ordem precisa da energia dos orbitais depende do número de elétrons no átomo, como veremos na próxima seção.

Por causa dos efeitos da penetração e da blindagem, a ordem das energias dos orbitais em uma dada camada em um átomo com muitos elétrons é, tipicamente, $s < p < d < f$.

1.12 Princípio da Construção

A estrutura eletrônica de um átomo determina suas propriedades químicas e, por isso, é necessário poder descrever essa estrutura. Para isso, escrevemos a **configuração eletrônica** do átomo – uma lista de todos os orbitais ocupados, com o número de elétrons que cada um contém. No estado fundamental de um átomo com muitos elétrons, os elétrons ocupam os orbitais atômicos disponíveis, de modo a tornar a energia total do átomo a menor possível. À primeira vista, poderíamos esperar que um átomo tivesse a menor energia quando todos os seus elétrons estivessem no orbital de menor energia (o orbital 1s), mas, exceto para o hidrogênio e o hélio, isso não pode acontecer. Em 1925, o cientista austríaco Wolfgang Pauli descobriu uma regra geral e fundamental sobre os elétrons e orbitais, conhecida hoje como **princípio da exclusão de Pauli:**

- Dois elétrons, no máximo, podem ocupar um dado orbital. Quando dois elétrons ocupam um orbital, seus spins devem estar emparelhados.

1s ↑

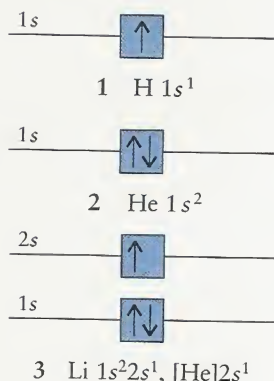
1 H $1s^1$

1s ↑↓

2 He $1s^2$

2s ↑

1s ↑↓

3 Li $1s^22s^1$, $[He]2s^1$

Os elétrons mais externos são usados na formação das ligações químicas (Capítulo 2). A teoria da formação da ligação é chamada de *teoria de valência*. Daí o nome desses elétrons.

2s ↑↓

1s ↑↓

4 Be $1s^22s^2$, $[He]2s^2$

2p ↑

2s ↑↓

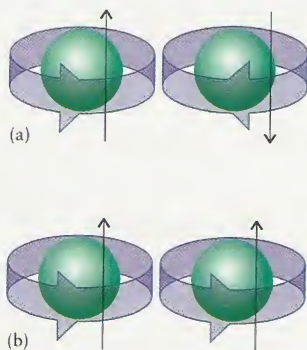
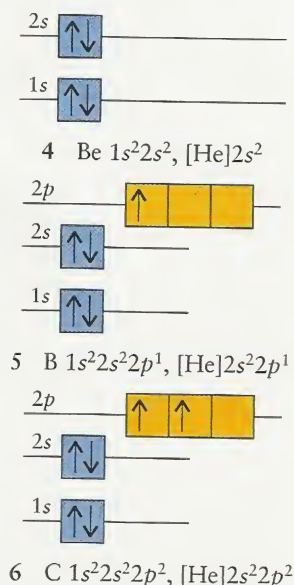
1s ↑↓

5 B $1s^22s^22p^1$, $[He]2s^22p^1$

2p ↑ ↑

2s ↑↓

1s ↑↓

6 C $1s^22s^22p^2$, $[He]2s^22p^2$

Diz-se que os spins de dois elétrons estão **emparelhados** se um é ↑ e o outro ↓ (Fig. 1.38). Os spins emparelhados são representados como ↑↓ e os elétrons têm números quânticos magnéticos de spin de sinais opostos. Como um orbital atômico é determinado por três números quânticos (n, l e m_l) e os dois estados de spin são especificados por um quarto número quântico, ms, uma outra forma de expressar o princípio da exclusão de Pauli é:

- Dois elétrons em um átomo não podem ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos.

O princípio da exclusão determina que cada orbital atômico não pode ser ocupado por mais de dois elétrons.

O átomo de hidrogênio tem, no estado fundamental, um elétron no orbital 1*s*. Para representar esta estrutura, colocamos uma seta no orbital 1*s* de um diagrama que mostra cada orbital como uma "caixa" que pode conter no máximo dois elétrons (veja o diagrama **1**), na margem, que é um fragmento da Figura 1.36). Dizemos que esta configuração é $1s^1$ ("um s um"). No estado fundamental do átomo de hélio ($Z = 2$), os dois elétrons estão em um orbital 1*s*, que é descrito como $1s^2$ ("um s dois"). Como pode-se ver no diagrama (2), os dois elétrons estão emparelhados. Nesse ponto, o orbital 1s e a camada $n = 1$ estão completamente ocupados. Diz-se que o átomo de hélio tem a **camada fechada**, isto é, uma camada em que o número de elétrons é o máximo permitido pelo princípio da exclusão.

O lítio ($Z = 3$) tem três elétrons. Dois elétrons ocupam o orbital 1*s* e completam a camada $n = 1$. O terceiro elétron deve ocupar o próximo orbital de mais baixa energia disponível, o orbital 2*s* (veja a Fig.1.36). O estado fundamental de um átomo de lítio é, então, $1s^22s^1$ (diagrama 3). Podemos imaginar este átomo sendo formado por uma parte central, o caroço, correspondente a uma camada fechada semelhante ao átomo de hélio, o caroço $1s^2$, que representamos por [He], rodeado por uma camada externa que contém um elétron de energia mais alta. Assim, a configuração do lítio é $[He]2s^1$. Os elétrons da camada mais externa são chamados de **elétrons de valência.** Em geral, somente os elétrons de valência podem ser perdidos nas reações químicas porque os elétrons do caroço (os que estão nos orbitais internos, de menor energia) estão muito fortemente ligados. Isso significa que o lítio perde somente um elétron ao formar compostos, isto é, ele forma íons Li^+, em vez de íons Li^{2+} ou Li^{3+}.

O elemento com $Z = 4$ é o berílio, Be, com quatro elétrons. Os primeiros 3 elétrons formam a configuração $1s^22s^1$, como o lítio. O quarto elétron emparelha-se com o elétron 2*s*, para dar a configuração $1s^22s^2$ ou, mais simplesmente $[He]2s^2$ (diagrama **4**). Um átomo Be tem, então, um caroço semelhante ao hélio, rodeado por uma camada de valência com dois elétrons emparelhados. Como o lítio – e pela mesma razão –, um átomo Be pode perder somente seus elétrons de valência nas reações químicas. Então, ele perde ambos os elétrons $2s^2$ para formar o íon Be^{2+}.

O boro ($Z = 5$) tem cinco elétrons. Dois ocupam o orbital 1*s* e completam a camada $n = 1$. Dois ocupam o orbital 2*s*. O quinto elétron ocupa um orbital da próxima subcamada disponível, que, segundo a Figura 1.36, é um orbital 2*p*. Este arranjo de elétrons corresponde à configuração $1s^22s^22p^1$ ou $[He]2s^22p^1$ (diagrama 5).

Temos de tomar uma decisão no caso do carbono ($Z = 6$): o sexto elétron pode ficar junto ao anterior no orbital 2*p* ou deve ocupar um orbital 2*p* diferente? (Lembre-se de que existem três orbitais 2*p* na subcamada, todos com a mesma energia.) Para responder essa questão, é preciso reconhecer que os elétrons estão mais longe um do outro e se repelem menos quando ocupam orbitais *p* diferentes do que quando ocupam o mesmo orbital. Portanto, o sexto elétron vai para um dos orbitais *p* vazios e o estado fundamental do carbono é $1s^22s^22p_x^{\ 1}2p_y^{\ 1}$ (diagrama 6). Escreveremos todos os orbitais, como neste caso, somente quando quizermos enfatizar que os elétrons ocupam diferentes orbitais da mesma subcamada. Usaremos, geralmente, a forma compacta, como em $[He]2s^22p^2$. Observe que, no diagrama de orbitais, colocamos os dois elétrons 2*p* com **spins paralelos** (↑↑), indicando que eles têm o mesmos números quânticos magnéticos de spin. Por razões baseadas na mecânica quântica, conseqüência da repulsão entre dois elétrons com spins paralelos que tendem a se repelir, esse arranjo tem energia ligeiramente menor do que a do arranjo com elétrons emparelhados. Entretanto, esse tipo de arranjo só é possível quando os elétrons ocupam orbitais diferentes.

(a)

(b)

FIGURA 1.38 (a) Diz-se que dois elétrons estão emparelhados se eles têm spins opostos (um horário, o outro anti-horário). (b) Dois elétrons são classificados como paralelos se seus spins estão na mesma direção; no caso, ambos ↑.

O procedimento que usamos é chamado de **princípio da construção**. Ele pode ser resumido em duas regras. Para predizer a configuração do estado fundamental de um elemento com o número atômico Z:

1 Adicione elétrons, um após o outro, aos orbitais, na ordem da Figura 1.39, porém não coloque mais de dois elétrons em cada orbital.

2 Se mais de um orbital em uma subcamada estiver disponível, adicione elétrons com spins paralelos aos diferentes orbitais daquela subcamada até completá-la, antes de emparelhar dois elétrons em um dos orbitais.

A primeira regra leva em conta o princípio da exclusão de Pauli. A segunda regra é conhecida como **regra de Hund**, em lembrança do espectroscopista alemão Friedrich Hund, que a propôs. Esse procedimento dá a configuração do átomo que corresponde à energia total mais baixa, levando em conta a atração dos elétrons pelo núcleo e a repulsão dos elétrons. Quando os elétrons de um átomo estão em estados de energia mais altos do que os preditos pelo princípio da construção dizemos que ele está em um **estado excitado**. A configuração eletrônica [He]$2s^1 2p^3$, por exemplo, representa um estado excitado de um átomo de carbono. Um estado excitado é instável e emite um fóton quando o elétron retorna ao orbital que restabelece o estado de energia mínima do átomo.

Podemos imaginar que um átomo de qualquer elemento seja, em geral, formado por um caroço de gás nobre rodeado pelos elétrons da **camada de valência**, a camada ocupada mais externa, isto é, a camada ocupada com o maior valor de n.

A organização básica da Tabela Periódica descrita na Seção B começa a ficar mais clara. A camada de valência de todos os átomos dos elementos do grupo principal, em determinado período, têm o mesmo número quântico principal, que, por sua vez, é igual ao número do período. Assim, a camada de valência dos elementos do Período 2 (do lítio ao neônio) é a camada de $n = 2$. Logo, todos os átomos de um período têm o mesmo caroço. Os átomos do período 2 têm o caroço $1s^2$, semelhante ao hélio, e os elementos do Período 3 têm o caroço $1s^2 2s^2 2p^6$, semelhante ao neônio, representado por [Ne]. Todos os átomos de determinado *grupo* (em particular, nos grupos principais) têm configurações de elétrons de valência análogas, que só diferem no valor de n. Todos os membros do Grupo 1, por exemplo, têm configuração de valência ns^1 e todos os membros do Grupo 14/IV têm configuração de valência $ns^2 np^2$.

Tendo sempre em mente esses pontos, continuemos a construir a configuração eletrônica dos elementos do Período 2. O nitrogênio tem $Z = 7$ e mais um elétron do que o carbono, o que dá [He] $2s^2 2p^3$. Cada elétron p ocupa um orbital diferente, e os três tem spins parale-

s bloco | f bloco | d bloco | p bloco

Começo 1s

[He] 2s → 2p
[Ne] 3s → 3p
[Ar] 4s → 3d 4p
[Kr] 5s → 4d 5p
[Xe] 6s 4f 5d 6p
[Rn] 7s 5f 6d 7p

2 | 14 | 10 | 6

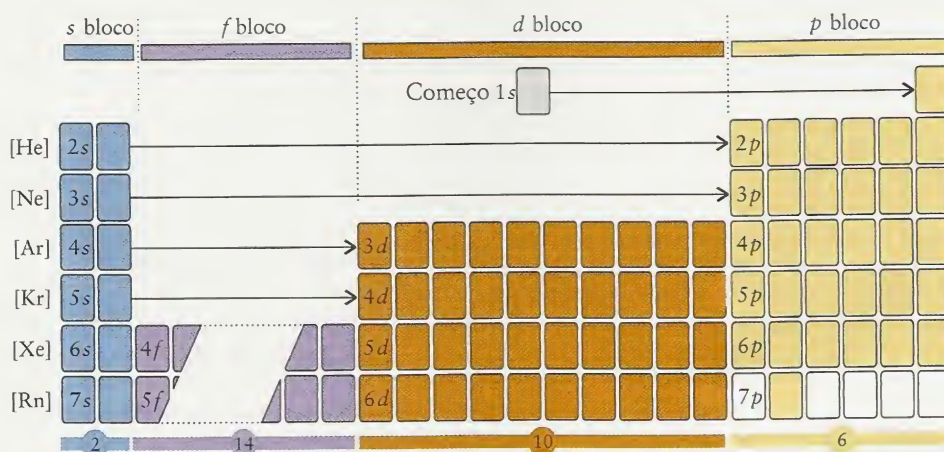



FIGURA 1.39 Ordem na qual os orbitais atômicos são ocupados de acordo com o princípio da construção. Sempre que adicionar um elétron, mova-se um lugar à direita até que todos os elétrons (Z elétrons para um elemento de número atômico Z) tenham sido acomodados. No fim de uma camada, mova-se para o começo da próxima camada, abaixo. Os nomes dos blocos da Tabela Periódica indicam a última subcamada ocupada de acordo com o princípio da construção. O número de elétrons que cada tipo de orbital pode acomodar é dado pelos números localizados no pé da tabela. As cores dos blocos combinam com as cores que estamos usando para os orbitais correspondentes.

2p ↑ ↑ ↑
2s ↑↓
1s ↑↓

7 N $1s^22s^22p^3$, [He]$2s^22p^3$

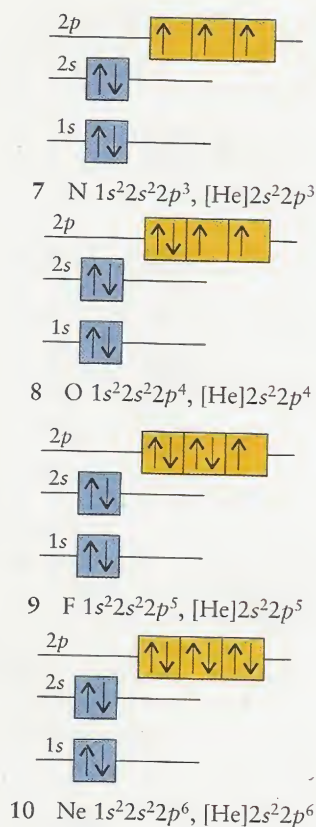
2p ↑↓ ↑ ↑
2s ↑↓
1s ↑↓

8 O $1s^22s^22p^4$, [He]$2s^22p^4$

2p ↑↓ ↑↓ ↑
2s ↑↓
1s ↑↓

9 F $1s^22s^22p^5$, [He]$2s^22p^5$

2p ↑↓ ↑↓ ↑↓
2s ↑↓
1s ↑↓

10 Ne $1s^22s^22p^6$, [He]$2s^22p^6$

los (7). O oxigênio tem $Z = 8$ e mais um elétron do que o nitrogênio; logo, sua configuração é [He]$2s^22p^4$ (8), e dois dos elétrons $2p$ estão emparelhados. O flúor, por sua vez, com $Z = 9$ e mais um elétron do que o oxigênio, tem configuração [He] $2s^22p^5$ (9), com um elétron desemparelhado. O neônio, com $Z = 10$, tem mais um elétron do que o flúor. Esse elétron completa a subcamada $2p$, levando a [He]$2s^22p^6$ (10). De acordo com a Figs. 1.36 e 1.39, o próximo elétron ocupa o orbital $3s$, o orbital de menor energia na próxima camada. A configuração do sódio é, então, [He]$2s^22p^63s^1$, ou de forma mais resumida, [Ne]$3s^1$, em que [Ne] é um caroço semelhante ao neônio.

TESTE 1.12A Prediga a configuração do átomo de magnésio no estado fundamental.

[*Resposta*: $1s^22s^22p^63s^2$ ou [Ne]$3s^2$]

TESTE 1.12B Prediga a configuração do átomo de alumínio no estado fundamental.

Os orbitais s e p da camada $n = 3$ já estarão completos quando chegarmos ao argônio, [Ne]$3s^23p^6$, um gás incolor, sem cheiro, não-reativo, que lembra o neônio. O argônio completa o terceiro período. De acordo com a Fig. 1.36, a energia do orbital $4s$ é ligeiramente menor do que a dos orbitais $3d$. Isto faz com que o quarto período comece com o preenchimento do orbital $4s$ (veja a Fig. 1.39). Então, as duas próximas configurações eletrônicas são [Ar]$4s^1$ para o potássio, e [Ar]$4s^2$ para o cálcio, em que [Ar] representa um caroço semelhante ao argônio. Neste ponto, entretanto, os orbitais $3d$ começam a ser ocupados e o ritmo da Tabela Periódica se altera.

Em concordância com a ordem do aumento da energia (veja a Fig. 1.36), os próximos 10 elétrons (do escândio, com $Z = 21$, até o zinco, com $Z = 30$) ocupam os orbitais $3d$. A configuração eletrônica do estado fundamental do escândio, por exemplo, é [Ar]$3d^14s^2$, e a de seu vizinho titânio é [Ar]$3d^24s^2$. Observe que, a partir do escândio, escrevemos os elétrons $4s$ depois dos elétrons $3d$: se contiverem elétrons, os orbitais $3d$ terão menor energia do que os orbitais $4s$ (reveja a Fig. 1.36). A mesma relação é verdadeira entre os orbitais nd e $(n + 1)s$ nos períodos seguintes. Entretanto, existem duas exceções: a configuração da subcamada semipreenchida d^5 e a configuração de subcamada completa d^{10} têm energia mais baixa do que a indicada pela teoria simples. Como resultado, pode-se alcançar uma energia total mais baixa quando um elétron ocupa um orbital $3d$ em vez de um orbital $4s$, se este arranjo completa uma semicamada, ou uma camada completa. Assim, por exemplo, a configuração eletrônica experimental do cromo é [Ar]$3d^54s^1$ e não [Ar]$3d^44s^2$ e a do cobre é [Ar]$3d^{10}4s^1$ e não [Ar]$3d^94s^2$. Outras exceções podem ser encontradas na lista completa de configurações eletrônicas, no Apêndice 2C e na Tabela Periódica, na contracapa anterior.

Como é possível prever pela estrutura da Tabela Periódica (veja a Fig. 1.39), os elétrons só ocupam os orbitais $4p$ se os orbitais $3d$ estiverem completos. A configuração do germânio, [Ar]$3d^{10}4s^24p^2$, por exemplo, é obtida pela adição de dois elétrons aos orbitais $4p$ depois de completar a subcamada $3d$. O quarto período da Tabela Periódica contém 18 elementos, porque os orbitais $4s$ e $4p$ podem acomodar um total de 8 elétrons e os orbitais $3d$ podem acomodar 10 elétrons. O Período 4 é o primeiro **período extenso** da Tabela Periódica.

O próximo da fila para ocupação no início do Período 5 é o orbital $5s$, seguido pelos orbitais $4d$. Como no Período 4, a energia do orbital $4d$ cai abaixo da do orbital $5s$ após a acomodação de dois elétrons no orbital $5s$. Um efeito semelhante ocorre no Período 6, mas agora um outro conjunto de orbitais internos, os orbitais $4f$, começa a ser ocupado. O cério, por exemplo, tem configuração [Xe]$4f^15d^16s^2$. Os elétrons continuam a ocupar os sete orbitais $4f$, que se completam após a adição de 14 elétrons, no itérbio, [Xe]$4f^{14}6s^2$. Em seguida, os orbitais $5d$ são ocupados. Os orbitais $6p$ só são ocupados depois que os orbitais $6s$, $4f$ e $5d$ estão completos, no mercúrio. O tálio, por exemplo, tem configuração [Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$. A Caixa de ferramentas 1.1 descreve um procedimento para escrever a configuração eletrônica de um elemento pesado.

EXEMPLO 1.9 Amostra de exercício: Predição da configuração do estado fundamental de um átomo pesado

Prediga a configuração do estado fundamental de (a) um átomo de vanádio e (b) de um átomo de chumbo.

SOLUÇÃO (a) O vanádio está no Período 4 e, assim, tem o caroço de argônio. Dois elétrons preenchem o orbital $4s$ e, assim, os três últimos elétrons entram em dois orbitais $3d$ diferen-

CAIXA DE FERRAMENTAS 1.1

COMO PREDIZER A CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DO ESTADO FUNDAMENTAL DE UM ÁTOMO

CONCEITOS BÁSICOS

Os elétrons ocupam orbitais de modo a reduzir ao mínimo a energia total do átomo, maximizando atrações e minimizando repulsões segundo o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund.

PROCEDIMENTO

Use as seguintes regras de construção para obter a configuração do estado fundamental de um elemento de número atômico Z:

1 Adicione Z elétrons, um após o outro, aos orbitais na ordem mostrada nas Figs. 1.36 e 1.39. Não coloque mais de dois elétrons em um mesmo orbital (Princípio da exclusão de Pauli).

2 Se mais de um orbital de uma subcamada estiver disponível, adicione elétrons aos diferentes orbitais antes de completar qualquer um deles.

3 Escreva as letras que identificam os orbitais na ordem crescente de energia, com um sobrescrito que informa o número de elétrons daquele orbital. A configuração de uma camada fechada é representada pelo símbolo do gás nobre que tem aquela configuração, como em [He] para $1s^2$.

4 Ao desenhar um diagrama de caixas, mostre os elétrons em orbitais diferentes da mesma camada com spins paralelos. Elétrons que partilham um orbital têm spins emparelhados.

Este procedimento dá a configuração eletrônica do estado fundamental de um átomo. Qualquer outro arranjo corresponde a um estado excitado do átomo. Observe que podemos usar a estrutura da Tabela Periódica para predizer a configuração eletrônica da maior parte dos elementos se soubermos quais orbitais estão sendo preenchidos em cada bloco da Tabela (veja a Fig. 1.39).

Um procedimento rápido para elementos com um grande número de elétrons é escrever a configuração eletrônica a partir do número do grupo, que dá o número de elétrons de valência no estado fundamental do átomo, e o número do período que dá o valor do número quântico principal da camada de valência. O caroço tem a configuração do gás nobre precedente, juntamente com quaisquer subcamadas *d* e *f* preenchidas.

O Exemplo 1.9 mostra como aplicar estas regras (principalmente o procedimento rápido).

tes. A configuração eletrônica é $[Ar]3d^3 4s^2$. (b) O chumbo pertence ao Grupo 14/IV e ao Período 6. Por isso, ele tem 4 elétrons na camada de valência, dois no orbital 6*s* e dois em orbitais 6*p* diferentes. O átomo tem as subcamadas 5*d* e 4*f* completas e o gás nobre precedente é o xenônio. A configuração eletrônica do chumbo, portanto, é $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^2$.

TESTE 1.13A Escreva a configuração de um átomo de bismuto no estado fundamental.

[*Resposta*: $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^3$]

TESTE 1.13B Escreva a configuração de um átomo de arsênio no estado fundamental.

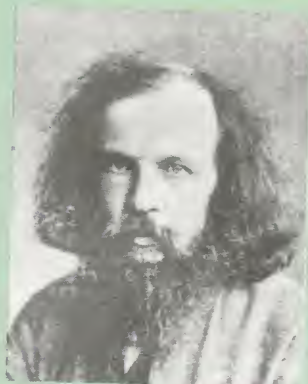
Explicamos a configuração eletrônica do estado fundamental de um átomo usando o princípio da construção juntamente com a Fig. 1.36, o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund.

1.13 Estrutura Eletrônica e Tabela Periódica

A Tabela Periódica (Seção B) foi construída empiricamente, através do relacionamento de dados experimentais (Quadro 1.2), muito antes de que fossem conhecidas as estruturas dos átomos. Entretanto, para entender a organização da Tabela Periódica, é necessário levar em conta as configurações eletrônicas dos elementos. A Tabela é dividida em blocos *s*, *p*, *d* e *f*, nomes das últimas subcamadas ocupadas, de acordo com o princípio da construção (como pode-se ver na Fig. 1.36). Dois elementos são exceções. A rigor, o hélio está no bloco *s*, mas é mostrado no bloco *p*. É um gás cujas propriedades são semelhantes às dos gases nobres do Grupo 18/VIII, e não às dos metais reativos do Grupo 2. Sua colocação no Grupo 18/VIII justifica-se pelo fato de que, como os demais elementos do Grupo 18/VIII, ele tem a camada de valência completa. O hidrogênio ocupa uma posição única na Tabela Periódica. Ele tem um elétron *s*; logo, pertence ao Grupo 1. Mas sua configuração tem menos um elétron do que a configuração de um gás nobre e, assim, pode agir como um membro do Grupo 17/VII. Como o hidrogênio tem este caráter especial, ele não pertence a nenhum grupo. Você encontrará o hidrogênio colocado no Grupo 1 ou no Grupo 17/VII, e, às vezes, em ambos.

Os blocos *s* e *p* formam os grupos principais da Tabela Periódica. As configurações eletrônicas semelhantes dos elementos do mesmo grupo principal são a causa das propriedades semelhantes desses elementos. O número do grupo nos diz quantos elétrons estão presentes na camada de valência. No bloco *s*, o número do grupo (1 ou 2) é igual ao número de elétrons de

QUADRO 1.2 O Desenvolvimento da Tabela Periódica

A Tabela Periódica é uma das realizações mais notáveis da química porque ela ajuda a organizar o que de outra forma seria um arranjo confuso de propriedades dos elementos. O fato de que a estrutura da Tabela corresponde à estrutura eletrônica dos átomos, entretanto, era desconhecido para seus descobridores. A Tabela Periódica foi desenvolvida exclusivamente a partir das propriedades físicas e químicas dos elementos.

Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907)

Em 1860, o Congresso de Karlsruhe reuniu muitos químicos importantes para tentar resolver questões como a existência de átomos e as massas atômicas corretas. Uma das novas idéias apresentadas foi o *princípio de Avogadro* – estabelecendo que o número de moléculas em amostras de gases diferentes de mesmo volume, pressão e temperatura é o mesmo (veja Seção 4.6). Este princípio permitiu que as massas atômicas relativas dos gases pudessem ser determinadas. Dois dos cientistas que participaram do Congresso, o alemão Lothar Meyer e o russo Dmitri Mendeleev, partiram levando cópias do trabalho de Avogadro. Em 1869, Meyer e Mendeleev descobriram, independentemente, que os elementos caiam em famílias com propriedades semelhantes quando eles eram arranjados na ordem crescente das massas atômicas. Mendeleev chamou essa observação de *lei periódica*.

A intuição química de Mendeleev levou-o a deixar espaços para elementos que seriam necessários para completar as tendências observadas, mas eram desconhecidos na época. Quando, mais tarde, eles foram descobertos, viu-se que Mendeleev estava correto (na maior parte dos casos). A organização que ele sugeriu, por exemplo, exigia um elemento, a que ele chamou de "eka-silício", sob o silício e entre o gálio e o arsênio. Ele predisse que o elemento deveria ter massa atômica relativa de 72 (fazendo a massa do hidrogênio igual a 1) e propriedades semelhantes às do silício. Essa predição levou o químico alemão Clemens Winkler, em 1886, a procurar o eka-silício, que ele eventualmente descobriu e denominou germânio. O novo elemento tinha a massa atômica relativa de 72,59 e propriedades semelhantes às do silício, como pode-se ver na tabela abaixo.

Um dos problemas com a Tabela de Mendeleev era que alguns elementos pareciam fora de lugar. Quando o argônio foi isolado, sua massa não correspondia aparentemente com sua posição na Tabela. Sua massa atômica relativa é 40, a mesma do cálcio, mas o argônio é um gás inerte e o cálcio é um metal reativo. Essas anomalias levaram os cientistas a questionar o uso das massas atômicas relativas como a base de organização dos elementos. Quando Henry Moseley examinou os espectros de raios X dos elementos no começo do século XX, ele percebeu que poderia inferir o número atômico. Cedo percebeu-se que os elementos têm a organização uniformemente repetida da Tabela Periódica se forem organizados por número atômico e não pela massa atômica.

Exercício relacionado: 1.100

Predições de Mendeleev para o Eka-Silício (Germânio)

Propriedade	Eka-silíco, E	Germânio, Ge
massa molar	72 $g\cdot mol^{-1}$	72,59 $g\cdot mol^{-1}$
densidade	5,5 $g\cdot cm^{-3}$	5,32 $g\cdot cm^{-3}$
ponto de fusão	alto	937°C
aparência	cinza escuro	cinza-claro
óxido	EO_2; sólido branco, anfotérico, densidade 4,7 $g\cdot cm^{-3}$	GeO_2; sólido branco, anfotérico, densidade 4,23 $g\cdot cm^{-3}$
cloreto	ECl_4; ferve acima de 100°C; densidade 1,9 $g\cdot cm^{-3}$	$GeCl_4$; ferve acima de 84°C; densidade 1,84 $g\cdot cm^{-3}$

valência. Essa relação se mantém em todos os grupos principais quando se usa os números romanos (I a VIII) para indicar os grupos. Quando se usa os números arábicos 1–18, porém, é preciso subtrair, no bloco *p*, 10 unidades do número do grupo para encontrar o número de elétrons de valência. O flúor, por exemplo, do Grupo 17/VII, tem sete elétrons de valência.

Cada novo período corresponde à ocupação da camada com o número quântico principal mais alto do que o da anterior. Esta correspondência explica as diferenças de tamanho dos períodos. O Período 1 inclui somente dois elementos, H e He, no qual o orbital 1*s* da camada $n = 1$ é preenchida com até dois elétrons. O Período 2 contém oito elementos, do Li ao Ne, nos quais um orbital 2*s* e três orbitais 2*p* são progressivamente preenchidos com mais oito elétrons. No Período 3 (do Na ao Ar), os orbitais 3*s* e 3*p* vão sendo ocupados por mais oito elétrons. No Período 4, os oito elétrons dos orbitais 4*s* e 4*p* são adicionados e, também, os 10 elétrons dos orbitais 3*d*. Existem, então, 18 elementos no Período 4.

Os elementos do Período 5 adicionam outros 18 elétrons, com o preenchimento dos orbitais 5*s*, 4*d* e 5*p*. No Período 6, mais 32 elétrons são adicionados, porque também são adicionados os 14 elétrons dos sete orbitais 4*f*. Os elementos do bloco *f* têm propriedades químicas muito semelhantes, porque sua configuração eletrônica difere somente na população dos orbitais *f* internos e estes elétrons participam pouco da formação de ligação.

Os blocos da Tabela Periódica são nomeados segundo o último orbital que é ocupado de acordo com o princípio da construção. Os períodos são numerados de acordo com o número quântico principal da camada de valência.

A PERIODICIDADE DAS PROPRIEDADES DOS ÁTOMOS

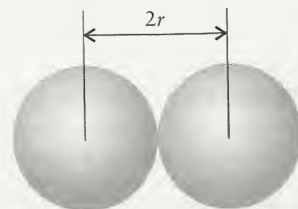
A Tabela Periódica pode ser usada na previsão de muitas propriedades, muitas das quais são cruciais para a compreensão dos materiais (Seções 1.20 e 1.21) e das ligações químicas (Capítulos 2 e 3), e para a organização dos elementos de acordo com essas propriedades (Capítulos 14 a 16). A variação da carga nuclear efetiva na Tabela Periódica tem papel importante na explicação das tendências da periodicidade. A Figura 1.40 mostra a variação da carga efetiva nos três primeiros períodos. Ela cresce da esquerda para a direita em cada período e cai rapidamente na passagem de um período para o outro.

As propriedades atômicas dos elementos estão listadas no Apêndice 2D

1.14 Raio Atômico

As nuvens de elétrons não têm fronteiras bem definidas; logo, não é possível medir o raio exato de um átomo. Entretanto, quando os átomos se organizam como sólidos e moléculas, seus centros encontram-se em distâncias definidas uns dos outros. O **raio atômico** de um elemento é definido como sendo a metade da distância entre os núcleos de átomos vizinhos (11). Se o elemento é um metal, o raio atômico é a metade da distância entre os centros de átomos vizinhos em uma amostra sólida. Por exemplo, como a distância entre os núcleos vizinhos do cobre sólido é 256 pm, o raio atômico do cobre é 128 pm. Se o elemento é um não-metal ou um metalóide, usamos a distância entre os núcleos de átomos unidos por uma ligação química. Esse raio é também chamado de **raio covalente** do elemento. Como exemplo, a distância entre os núcleos de uma molécula de Cl_2 é 198 pm; logo, o raio covalente do cloro é 99 pm. Se o elemento é um gás nobre, nós usamos o **raio de van der Waals**, que é a metade da distância entre os centros de átomos vizinhos em uma amostra do gás sólido. Os raios atômicos dos gases nobres listados no Apêndice 2 são todos raios de van der Waals. Como os átomos de uma amostra de gás nobre não estão ligados quimicamente, os raios de van der Waals são, em geral, muito maiores do que os raios covalentes, e é melhor não incluí-los em nossa discussão das tendências de periodicidade.

A Figura 1.41 mostra alguns raios atômicos e a Figura 1.42 mostra a variação do raio atômico com o número atômico. Observe a periodicidade, isto é, o padrão dentado na segunda. O *raio atômico geralmente decresce da esquerda para a direita ao longo de um período e cresce com o valor de n em cada grupo.*

2*r*

11 Raio iônico

Johannes van de Waals foi um cientista holandês que estudou as interações entre moléculas. Veja o Capítulo 4.

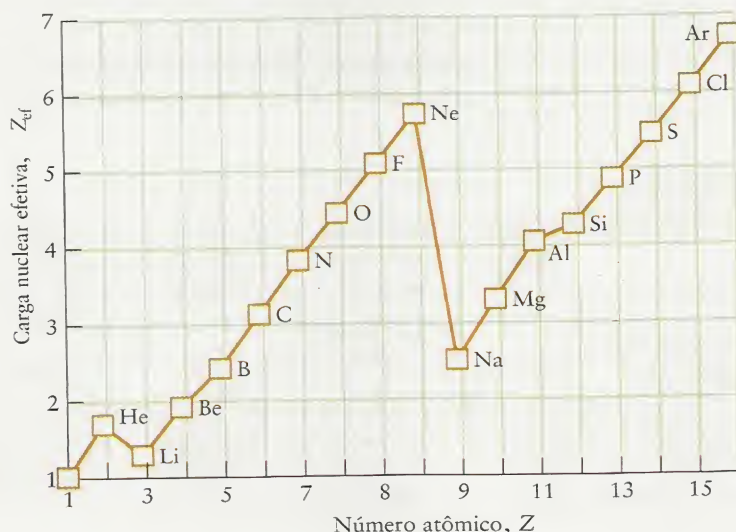
Carga nuclear efetiva, Z_{ef}

Número atômico, Z

FIGURA 1.40 Variação da carga nuclear efetiva do elétron de valência mais externo com o número atômico. Observe que a carga nuclear efetiva aumenta da esquerda para a direita no período, mas cai quando o elétron mais externo ocupa uma nova camada. (A carga nuclear efetiva é, na verdade, $Z_{ef}e$, porém Z_{ef} é comumente chamado de carga)

FIGURA 1.41 Os raios atômicos (em picômetros) dos elementos do grupo principal. Os raios decrescem da esquerda para a direita em um período e crescem de cima para baixo em um grupo. As cores usadas aqui e adiante representam a magnitude geral das propriedades, como indicado à direita na escala. Os raios atômicos, inclusive os dos elementos do bloco *d*, estão listados no Apêndice 2D.

Período \ Grupos	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li 157	Be 112	B 88	C 77	N 74	O 66	F 64	Ne
3	Na 191	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 104	Cl 99	Ar
4	K 235	Ca 197	Ga 153	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr
5	Rb 250	Sr 215	In 167	Sn 158	Sb 141	Te 137	I 133	Xe
6	Cs 272	Ba 224	Tl 171	Pb 175	Bi 182	Po 167	At	Rn

Raio atômico (pm): 251–300; 201–250; 151–200; 101–150; 51–100

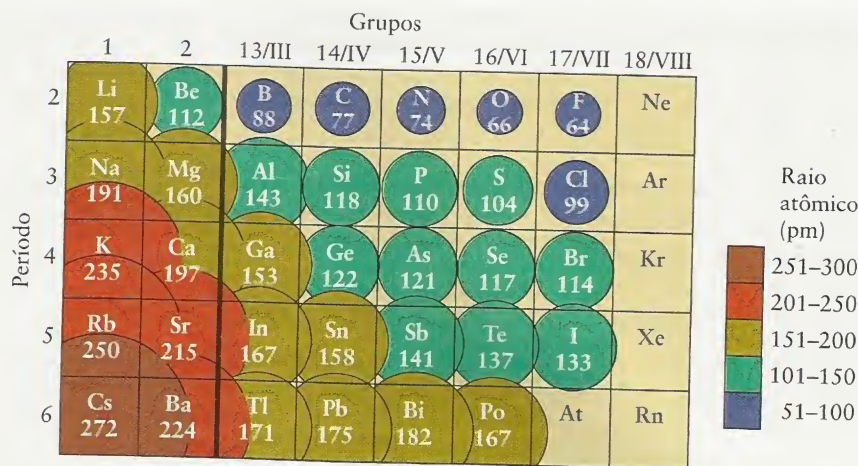
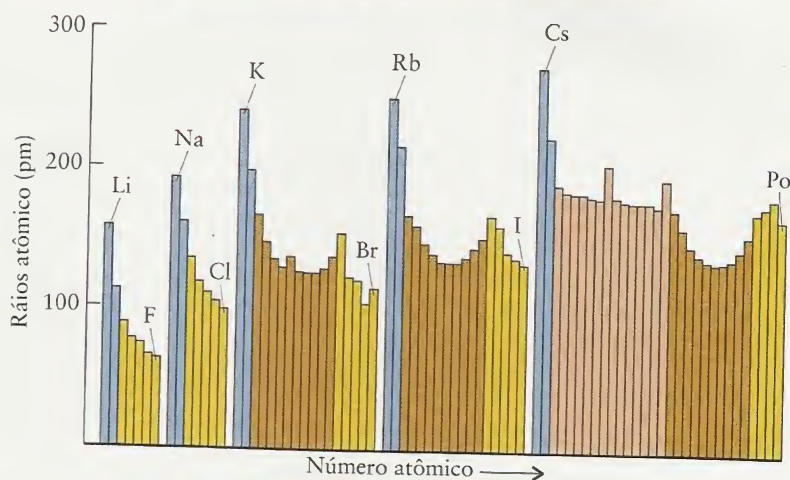



FIGURA 1.42 Variação periódica do raios atômicos dos elementos. A variação em um período pode ser explicada pelo efeito do aumento da carga nuclear efetiva. A variação no grupo, pela ocupação das camadas, com o aumento do número quântico principal.

O aumento em cada grupo, como do Li para o Cs, por exemplo, faz sentido: a cada novo período, os elétrons mais externos ocupam uma camada mais distante do núcleo. O decréscimo em cada período, como do Li para o Ne, por exemplo, é surpreendente a princípio, porque o número de elétrons cresce com o número de prótons. A explicação é que os novos elétrons estão na mesma camada e estão tão próximos do núcleo como os demais elétrons da mesma camada. Como eles estão espalhados, a blindagem da carga nuclear sobre um elétron pelos demais não é muito eficiente e a carga nuclear efetiva cresce ao longo do período. A carga nuclear efetiva crescente atrai o elétron para o núcleo e, como resultado, o átomo é mais compacto.

Os raios atômicos geralmente decrescem da esquerda para a direita em cada período devido ao aumento do número atômico efetivo, e crescem em cada grupo quando camadas sucessivas são ocupadas.

1.15 Raio Iônico

O **raio iônico** de um elemento é a sua parte da distância entre íons vizinhos em um sólido iônico (12). Em outras palavras, a distância entre os centros de um cátion e um ânion vizinhos é a soma dos dois raios iônicos. Na prática, tomamos o raio do íon óxido como sendo 140 pm e calculamos o raio dos outros íons com base neste valor. Assim, como a distância entre os centros dos íons vizinhos Mg^{2+} e O^{2-} no óxido de magnésio é 212 pm, o raio do íon Mg^{2+} é 212 pm − 140 pm = 72 pm.

$r_{\text{ânion}} + r_{\text{cátion}}$

12 Raio iônico

A Figura 1.43 mostra as tendências de periodicidade dos raios iônicos e a Figura 1.44 mostra os tamanhos relativos de alguns íons e de seus átomos originais. Todos os cátions são menores do que os átomos originais, porque os átomos perdem um ou mais elétrons para formar o cátion e expõe seu caroço, que é, geralmente, muito menor do que o átomo neutro. O raio

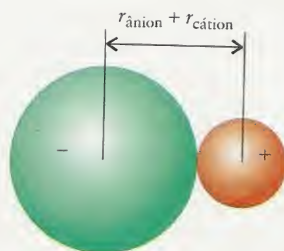
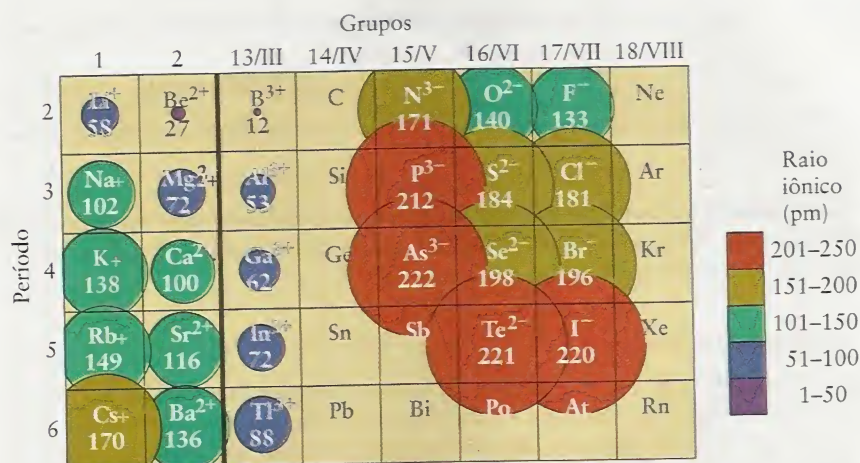



FIGURA 1.43 Raios iônicos (em picômetros) dos íons dos elementos do grupo principal. Observe que os cátions são tipicamente menores do que os ânions – e, em alguns casos, muito menores.

atômico do Li, por exemplo, que tem configuração $1s^2\,2s^1$, é 157 pm, mas o raio iônico do Li^+, o caroço $1s^2$, semelhante ao hélio, do átomo original é somente 58 pm. Esta diferença de tamanho pode ser comparada à encontrada entre uma cereja e seu caroço. Como no caso dos raios atômicos, os raios dos cátions crescem em cada grupo, porque os elétrons ocupam camadas com números quânticos principais sucessivamente maiores.

A Figura 1.44 mostra que os ânions são maiores do que os átomos originais. Isso pode ser atribuído ao aumento do número de elétrons da camada de valência do ânion e aos efeitos de repulsão que os elétrons exercem uns sobre os outros. A variação dos raios dos ânions mostra a mesma tendência diagonal observada nos átomos e nos cátions, que são menores no extremo superior à direita da Tabela Periódica, perto do flúor.

Os átomos e íons que têm o mesmo número de elétrons são chamados de **isoeletrônicos**. Assim, por exemplo, Na^+, F^- e Mg^{2+} são isoeletrônicos. Esses três íons têm a mesma configuração eletrônica, $[He]2s^22p^6$, porém seus raios são diferentes, porque eles têm diferentes cargas nucleares (veja a Fig. 1.43). O íon Mg^{2+} tem a maior carga nuclear; logo, a atração do núcleo sobre os elétrons é maior e, portanto, ele tem o menor raio. O íon F^- tem a menor carga nuclear, dentre os três íons isoeletrônicos, e, como resultado, tem o maior raio.

EXEMPLO 1.10 Amostra de exercício: Decisão dos tamanhos relativos dos íons

Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente do raio iônico: (a) Mg^{2+} e Ca^{2+}; (b) O^{2-} e F^-.

SOLUÇÃO O menor membro de um par de íons isoeletrônicos é um íon do elemento que está mais a direita no período. Se os dois íons estão, no mesmo grupo, o menor íon é o do elemento que está mais alto no grupo. (a) Como Mg está acima de Ca no Grupo 2, Mg^{2+} tem o raio iônico menor (os valores experimentais são 72 pm e 100 pm, respectivamente). (b) Como F está à direita de O no Período 2, F^- tem o menor raio iônico (os valores experimentais são 133 pm para F^- e 140 pm para O^{2-}).

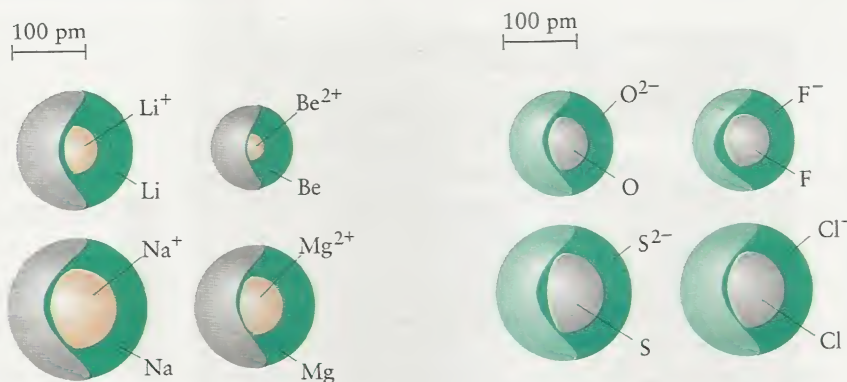



FIGURA 1.44 Tamanhos relativos de alguns cátions e ânions, e dos átomos, originais. Observe que os cátions (rosa) são menores do que os átomos originais (cinza). Os ânions (verde) são maiores.

TESTE 1.14A Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente de raios iônicos: Mg^{2+} e Al^{3+}; (b) O^{2-} e S^{2-}.

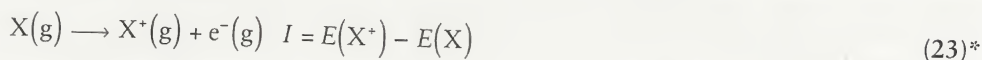
[*Resposta*: (a) $r(Al^{3+}) < r(Mg^{2+})$; (b) $r(O^{2-}) < r(S^{2-})$]

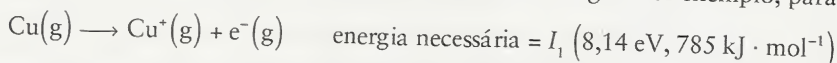
TESTE 1.14B Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente de raios iônicos: Ca^{2+} e K^{+}; (b) S^{2-} e Cl^{-}.

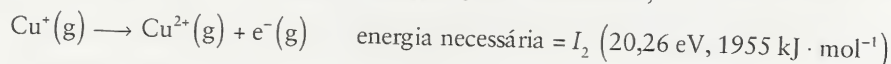
Os raios iônicos geralmente crescem com o valor de n em um grupo e decrescem da esquerda para a direita em um período. Os cátions são menores e os ânions são maiores do que os átomos originais.

1.16 Energia de Ionização

Veremos no Capítulo 2 que a formação de uma ligação depende da remoção de um ou mais elétrons de um átomo e sua transferência para um outro átomo. A energia necessária para remover elétrons de um átomo é, portanto, de importância fundamental para a compreensão de suas propriedades químicas. A **energia de ionização** é a energia necessária para remover um elétron de um átomo na fase gás.

$$X(g) \longrightarrow X^{+}(g) + e^{-}(g) \quad I = E(X^{+}) - E(X) \qquad (23)^{*}$$

A energia de ionização é normalmente expressa em elétron-volts (eV) para um átomo isolado e em joules por mol de átomos ($J \cdot mol^{-1}$). A **primeira energia de ionização**, I_1, é a energia necessária para remover um elétron de um átomo neutro na fase gás. Por exemplo, para o cobre,

$$Cu(g) \longrightarrow Cu^{+}(g) + e^{-}(g) \qquad \text{energia necessária} = I_1 \left(8{,}14\ \text{eV}, 785\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\right)$$

A **segunda energia de ionização**, I_2, de um elemento é a energia necessária para remover um elétron de um cátion com carga unitária na fase gás. Para o cobre,

$$Cu^{+}(g) \longrightarrow Cu^{2+}(g) + e^{-}(g) \qquad \text{energia necessária} = I_2 \left(20{,}26\ \text{eV}, 1955\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\right)$$

A Figura 1.45 mostra que a primeira energia de ionização geralmente decresce em um grupo. Isso significa que é necessário menos energia para remover um elétron de um átomo de césio do que de um átomo de sódio, por exemplo. A Figura 1.46 mostra a variação da primeira energia de ionização com o número atômico. Pode-se ver um padrão dentado como o encontrado no caso dos raios atômicos. Com poucas exceções, a primeira energia de ionização cresce da esquerda para a direita no período e cai para valores mais baixos no início do período seguinte. Os menores valores ocorrem na parte inferior à esquerda da Tabela Periódica (próximo ao césio) e o mais alto na parte superior à direita (próximo ao hélio). Elementos com baixa energia de ionização devem formar cátions facilmente e devem conduzir eletricidade no estado sólido. Elementos com energias de ionização altas não devem formar cátions facilmente ou conduzir eletricidade.

Grupos

								18/VIII
	H 1310							He 2370
Período	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
2	Li 519	Be 900	B 799	C 1090	N 1400	O 1310	F 1680	Ne 2080
3	Na 494	Mg 736	Al 577	Si 786	P 1011	S 1000	Cl 1255	Ar 1520
4	K 418	Ca 590	Ga 577	Ge 784	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1350
5	Rb 402	Sr 548	In 556	Sn 707	Sb 834	Te 870	I 1008	Xe 1170
6	Cs 376	Ba 502	Tl 590	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 1037	Rn 1036

Energia de ionização ($kJ \cdot mol^{-1}$)
2001–2500
1501–2000
1001–1500
501–1000
1–500

FIGURA 1.45 Primeiras energias de ionização dos elementos do grupo principal, em quilojoules por mol. Em geral, os valores baixos são encontrados na parte inferior à esquerda da tabela e, os valores altos, no topo à direita.

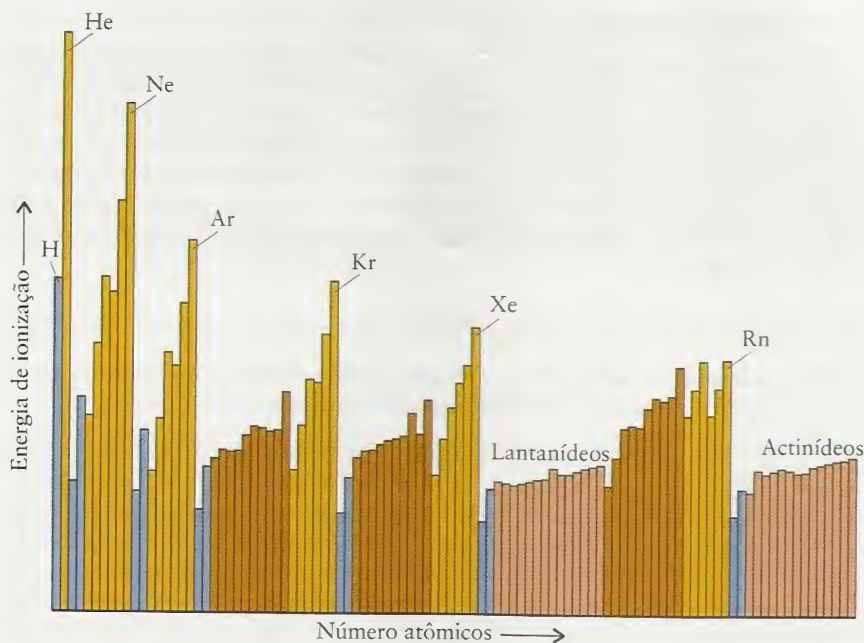



FIGURA 1.46 Variação periódica da primeira energia de ionização dos elementos.

As energias de ionização decrescem com o aumento de n em um grupo porque, nos períodos sucessivos, o elétron mais externo ocupa uma camada afastada do núcleo e, portanto, a ligação com o núcleo é mais fraca. Entretanto, a carga nuclear efetiva cresce da esquerda para a direita em um período. Como resultado, em cada período as energias de ionização geralmente crescem porque o elétron mais externo está mais preso. Pequenos desvios dessas tendências podem usualmente ser atribuídos às repulsões entre os elétrons, particularmente os que ocupam o mesmo orbital.

A Figura 1.47 mostra que a segunda energia de ionização de um elemento é sempre maior do que a primeira energia de ionização. Mais energia é necessária para remover um elétron de um íon com carga positiva do que de um átomo neutro. Para os elementos do Grupo 1, a segunda energia de ionização é consideravelmente maior do que a primeira, mas, no Grupo 2, as duas energias de ionização têm valores semelhantes. Essa diferença é razoável, porque os elementos do Grupo 1 têm configuração ns^1 na camada de valência. Embora a retirada do primeiro elétron requeira pouca energia, o segundo elétron deve sair de um caroço de gás nobre. Os elétrons do caroço têm números quânticos principais menores e estão muito mais próximos do núcleo. Eles são fortemente atraídos por ele e muita energia é necessária para removê-los.

TESTE 1.15A Explique o pequeno decréscimo da primeira energia de ionização entre o berílio e o boro.

[*Resposta*: No boro, o elétron perdido vem de uma subcamada de maior energia do que no caso do berílio.]

TESTE 1.15B Explique a grande diminuição da terceira energia de ionização entre o berílio e o boro.

As baixas energias de ionização dos elementos da parte inferior, à esquerda, da Tabela Periódica explicam seu caráter de metal. Um bloco de metal é uma coleção de cátions do elemento rodeado por elétrons de valência não ligados perdidos pelos átomos (Fig. 1.48). Somente os elementos com baixas energias de ionização – os membros do bloco *s*, do bloco *d*, do bloco *f* e os da parte inferior, à esquerda, do bloco *p* – podem formar sólidos metálicos, porque somente eles podem perder elétrons facilmente.

A primeira energia de ionização é maior para os elementos próximos do hélio e menor para os próximos do césio. A segunda energia de ionização é maior do que a primeira energia de ionização (do mesmo elemento) e a diferença é muito maior se o segundo elétron for retirado de uma camada fechada. Os metais são encontrados na parte inferior, à esquerda, da Tabela Periódica porque esses elementos têm baixa energia de ionização e podem perder elétrons facilmente.

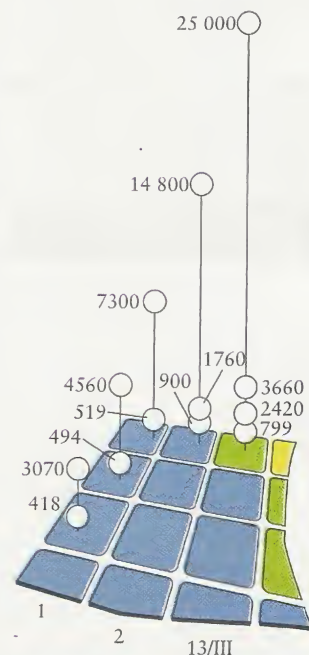



FIGURA 1.47 Sucessivas energias de ionização de parte dos elementos do grupo principal. Observe o grande aumento da energia necessária para remover um elétron da camada mais interna. Em cada caso, a primeira energia de ionização é o valor inferior.

Em alguns livros, você encontrará a afinidade eletrônica definida com o sinal oposto. Aqueles valores são na verdade as entalpias do ganho de elétrons.

Será que os íons Cu^+ estão em contato uns com os outros?

Bloco de metal

Mar de elétrons

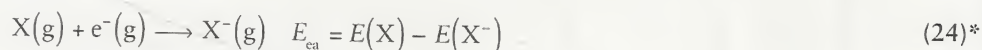
Cátion

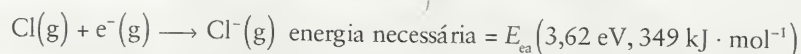
FIGURA 1.48 Um bloco de metal é um arranjo de cátions (as esferas) rodeado por um mar de elétrons. A carga do mar de elétrons cancela a carga dos cátions. Os elétrons do mar são móveis e passam de cátion a cátion facilmente, conduzindo uma corrente elétrica.

Animação Figura 1.48 Metal Cobre
Media Link

1.17 Afinidade Eletrônica

Para predizer algumas propriedades químicas é necessário saber como a energia muda quando um elétron *se liga* a um átomo. A **afinidade eletrônica,** E_{ea}, de um elemento é a energia *liberada* quando um elétron se liga a um átomo na fase gás. Uma alta afinidade eletrônica significa que grande quantidade de energia é liberada quando um elétron se liga a um átomo na fase gás. Uma afinidade eletrônica negativa significa que é necessário fornecer energia para fazer com que um elétron se ligue a um átomo. Esta convenção está de acordo com a definição usual do termo "afinidade". Mais formalmente, a afinidade eletrônica de um elemento X é definida como

$$X(g) + e^-(g) \longrightarrow X^-(g) \quad E_{ea} = E(X) - E(X^-) \tag{24}^*$$

em que $E(X)$ é a energia do átomo X na fase gás e $E(X^-)$ a energia do ânion na fase gás. Por exemplo, a afinidade do cloro é a energia liberada no processo

$$Cl(g) + e^-(g) \longrightarrow Cl^-(g) \quad \text{energia necessária} = E_{ea}(3{,}62\text{ eV}, 349\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

A Figura 1.49 mostra a variação da afinidade eletrônica nos grupos principais da Tabela Periódica. Ela é muito menos periódica do que a variação do raio e da energia de ionização. Entretanto, uma tendência é claramente visível: *as afinidades eletrônicas são maiores na parte direita superior* da Tabela Periódica, perto do oxigênio, do enxofre e dos halogênios. Nesses átomos, o elétron adicionado ocupa um orbital p próximo do núcleo, com carga efetiva elevada, e sofre forte atração. Os gases nobres têm afinidades eletrônicas negativas porque qualquer elétron adicionado deve ocupar um orbital no exterior de uma camada completa e distante do núcleo: esse processo requer energia e, portanto, a "energia liberada" é negativa.

Quando um elétron entra na única vaga da camada de valência de um átomo do Grupo 17/VII, a camada se completa e qualquer elétron adicional deve iniciar uma nova camada. Nesta camada, ele não somente está longe do núcleo como também sente a repulsão da carga negativa já presente. Como resultado, a segunda afinidade eletrônica do flúor é fortemente negativa, o que significa que muita energia é consumida para formar F^{2-} a partir de F^-. Os compostos iônicos dos halogênios utilizam, por isso, íons com carga unitária como o F^- e nunca íons com duas cargas como o F^{2-}.

Um átomo do Grupo 16/VI, como O ou S, tem duas vagas nos orbitais p da camada de valência e pode acomodar dois elétrons adicionais. A primeira afinidade eletrônica é positiva, porque energia é liberada quando um elétron se adiciona a O ou S. A colocação do segundo elétron, entretanto, *requer* energia por causa da repulsão provocada pela carga negativa já presen-

Período	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
1	H +73							He <0
2	Li +60	Be ≤0	B +27	C +122	N −7	O +141 −844	F +328	Ne <0
3	Na +53	Mg ≤0	Al +43	Si +134	P +72	S +200 −532	Cl +349	Ar <0
4	K +48	Ca +2	Ga +29	Ge +116	As +78	Se +195	Br +325	Kr <0
5	Rb +47	Sr +5	In +29	Sn +116	Sb +103	Te +190	I +295	Xe <0
6	Cs +46	Ba +14	Tl +19	Pb +35	Bi +91	Po +174	At +270	Rn <0

Grupo

Afinidade eletrônica ($kJ\cdot mol^{-1}$): >300; 200–300; 100–200; 0–100; <0

FIGURA 1.49 Variação da afinidade eletrônica em quilojoules por mol dos elementos do grupo principal. Quando dois valores são fornecidos, o primeiro refere-se à formação do íon com carga unitária e, o segundo, à energia adicional necessária para produzir um ânion com duas cargas. Os sinais negativos dos segundos valores indicam que é necessário energia para adicionar um elétron a um ânion com uma carga unitária. A variação é menos sistemática do que aquela para a energia de ionização, mas altos valores tendem a ser encontrados perto do flúor (mas não para os gases nobres).

te em O^- ou S^-. Diferentemente do caso dos halogênios, porém, a camada de valência do ânion pode acomodar o elétron adicional. Por isso, podemos esperar que a energia necessária para fazer O^{2-} a partir de O^- seja menor do que para fazer F^{2-} a partir de F^-, onde não existe vacância. De fato, 141 kJ·mol^{-1} são liberados quando o primeiro elétron é adicionado ao átomo neutro para formar O^-, mas 844 kJ·mol^{-1} devem ser fornecidos para adicionar o segundo elétron e formar O^{2-}. Assim, a energia total requerida para fazer O^{2-} a partir de O é 703 kJ·mol^{-1}. Como veremos no Capítulo 2, essa energia pode ser adquirida em reações químicas, e os íons O^{2-} são típicos de óxidos de metais. Entretanto, nenhum ânion com duas cargas é estável a menos que esteja rodeado de cátions ou de moléculas de solvente.

EXEMPLO 1.11 Amostra de exercício: Predição das tendências da afinidade eletrônica

A afinidade eletrônica do carbono é maior do que a do nitrogênio. Na verdade, a afinidade eletrônica do nitrogênio é negativa. Sugira uma explicação para isto.

SOLUÇÃO Espera-se a liberação de mais energia quando um elétron se adiciona a um átomo de nitrogênio porque ele é menor do que um átomo de carbono e seu núcleo tem carga maior: a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos *dos átomos neutros* é 3,8 para N e 3,1 para C (Fig.; 1.50). Entretanto, o oposto é observado e, portanto, devemos considerar também as cargas nucleares efetivas experimentadas pelos elétrons de valência dos ânions. Quando C^- se forma a partir de C, o elétron adicional ocupa um orbital 2*p* vazio (veja 6). O elétron adicional está bem separado dos demais elétrons *p* e, por isso, experimenta *mais ou menos* a mesma carga nuclear efetiva. Quando N^- se forma a partir de N, o elétron adicional deve ocupar um orbital 2*p* que já está parcialmente cheio (veja 7). A carga nuclear efetiva nesse íon é, portanto, muito menor do que a do átomo neutro, e, por isso, é necessário energia para a formação de N^-, e a afinidade eletrônica do nitrogênio é menor do que a do carbono.

TESTE 1.16A Explique o grande decréscimo da afinidade eletrônica entre o lítio e o berílio.
[*Resposta*: No Li, o elétron adicional entra no orbital 2*s*; e, no Be, em um orbital 2*p*. Um elétron 2*s* está mais firmemente ligado ao núcleo do que um elétron 2*p*.]

TESTE 1.16B Explique o grande decréscimo de afinidade eletrônica entre o flúor e o neônio.

Os elementos dos Grupos 16/VI e 17/VII têm afinidades eletrônicas mais altas.

1.18 Efeito do Par Inerte

Embora o alumínio e o índio estejam ambos no Grupo 13/III, o alumínio forma íons Al^{3+}, enquanto que o índio forma íons In^{3+} e In^+. A tendência a formar íons com carga duas unidades mais baixa do que a esperada para o número do grupo é conhecida como **efeito do par inerte**. Outro exemplo do efeito do par inerte é encontrado no Grupo 14/IV: o estanho forma óxido de estanho(IV) quando aquecido ao ar, mas o átomo de chumbo, mais pesado, perde somente seus dois elétrons *p* e forma óxido de chumbo(II). O óxido de estanho(II) pode ser preparado, mas se oxida rapidamente a óxido de estanho(IV) (Fig. 1.51).

O efeito do par inerte é devido, em parte, às energias relativas dos elétrons de valência *s* e *p*. Nos períodos mais tardios da Tabela Periódica, os elétrons de valência *s* têm energia muito bai-

Carbono

Nitrogênio

Ignorando as repulsões

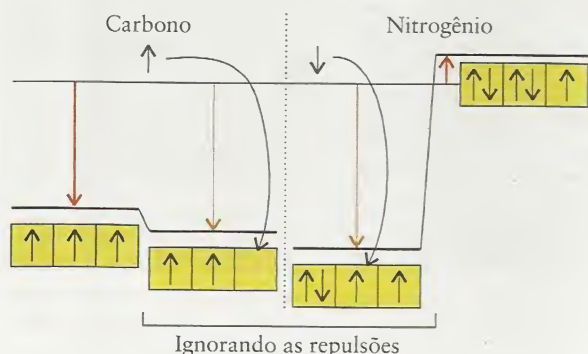



FIGURA 1.50 Mudanças de energia que ocorrem quando um elétron é adicionado a um átomo de carbono e a um átomo de nitrogênio. As ilustrações centrais ignoram a repulsão elétron-elétron e sugerem que a afinidade eletrônica do nitrogênio é maior do que a do carbono (setas nas caixas douradas). As ilustrações das extremidades mostram, entretanto, que, quando as repulsões elétron-elétron são levadas em consideração, o elétron que está chegando experimenta tanta repulsão daqueles que já estão no nitrogênio que a afinidade eletrônica deste último (seta vermelha pequena, à direita) é menor do que a do carbono (setas vermelhas grandes, à esquerda). Na verdade, ela é negativa.

xa por causa de sua boa penetração e da baixa capacidade de blindagem dos elétrons *d*. Os elétrons de valência *s* podem, então, permanecer ligados ao átomo durante a formação do íon. O efeito do par inerte é mais pronunciado nos átomos pesados de um grupo, onde a diferença de energia entre os elétrons *s* e *p* é maior (Fig. 1.52). Ainda assim, o par de elétrons *s* pode ser removido de um átomo sob condições suficientemente vigorosas. Um par inerte poderia ser chamado de "par preguiçoso" de elétrons.

O efeito do par inerte é a tendência de formar íons de carga duas unidades menor do que o esperado pelo número do grupo. Isso é mais pronunciado nos elementos mais pesados do bloco p.

FIGURA 1.51 Quando óxido de estanho(II) é aquecido ao ar, ele se torna incandescente porque forma óxido de estanho(IV). Mesmo sem ser aquecido, ele fica em brasa e pode arder.

1.19 Relações Diagonais

As **relações diagonais** são semelhanças de propriedades entre vizinhos diagonais nos grupos principais da Tabela Periódica (Figura 1.53). Uma parte do porquê desta semelhança pode ser vista nas Figuras 1.41 e 1.45, observando-se as cores que mostram as tendências gerais dos raios atômicos e das energias de ionização. As bandas coloridas de valores semelhantes ocorrem em faixas diagonais ao longo da tabela. Como essas características afetam as propriedades químicas de um elemento, não é surpresa verificar que os elementos de uma faixa diagonal têm propriedades químicas semelhantes (Fig. 1.54). As relações diagonais são úteis na predição das propriedades dos elementos e de seus compostos.

A banda diagonal dos metalóides que divide os metais dos ametais é um bom exemplo de uma relação diagonal (Seção B). O mesmo acontece com a semelhança química do lítio e magnésio e do berílio e alumínio. Por exemplo, o lítio e o magnésio reagem diretamente com o nitrogênio para formar nitretos. Como o alumínio, o berílio reage com ácidos e bases. Veremos muitos exemplos dessa semelhança diagonal quando estudarmos os elementos dos grupos principais em detalhe nos Capítulos 14 e 15.

Os pares de elementos com relação diagonal mostram, com freqüência, propriedades químicas semelhantes.

O IMPACTO SOBRE OS MATERIAIS

Estamos agora em um ponto em que podemos começar a usar a Tabela Periódica como fazem os químicos e cientistas de materiais, para predizer as propriedades dos elementos e verificar como eles podem ser usados para criar os materiais que nos rodeiam e para projetar novos materiais para as tecnologias de amanhã.

FIGURA 1.52 Os íons típicos formados pelos elementos pesados dos Grupos 13/III a 15/V mostram a influência do par inerte – a tendência a formar compostos nos quais os números de oxidação diferem de 2 unidades.

FIGURA 1.53 Os pares de elementos representados pelas caixas laranja claro e laranja escuro mostram uma forte relação diagonal entre eles.

FIGURA 1.54 O boro (acima) e o silício (abaixo) têm uma relação diagonal. Ambos são sólidos brilhantes, com alto ponto de fusão. Eles também têm várias semelhanças químicas.

1.20 Elementos dos Grupos Principais

A utilidade dos elementos dos grupos principais está relacionada com suas propriedades, que podem, por sua vez, ser preditas a partir da periodicidade. Assim, por exemplo, um elemento do bloco *s* tem baixa energia de ionização, o que significa que os seus elétrons mais externos podem ser perdidos facilmente. Um elemento do bloco *s* muito provavelmente será um metal reativo com todas as características que o nome *metal* envolve (Fig. 1.55, Tabela 1.4). Como as energias de ionização são menores na parte inferior de cada grupo e os elementos dessas posições perdem seus elétrons de valência com muito mais facilidade, os elementos pesados césio e bário reagem mais vigorosamente do que os demais elementos do bloco *s*. Eles devem ser guardados fora do contato com ar e água. Os metais alcalinos têm pouco uso direto como materiais, mas seus compostos são muito importantes.

Os elementos do bloco *p* localizados à esquerda, especialmente os elementos mais pesados, têm energias de ionização baixas o suficiente para que eles tenham algumas das propriedades metálicas dos membros do bloco *s*. Entretanto, as energias de ionização dos metais do bloco *p* são muito mais altas e, por isso, eles são menos reativos do que os do bloco *s*. Os elementos alumínio, estanho e chumbo, que são importantes materiais de construção, ficam todos nessa área da Tabela Periódica (Fig. 1.56).

Os elementos do bloco *p* localizados à direta têm afinidades eletrônicas caracteristicamente altas: eles tendem a ganhar elétrons para completar a camada. Exceto os metalóides telúrio e polônio, os membros dos Grupos 16/VI e 17/VII são não-metais (Fig. 1.57). Eles formam, tipicamente, compostos moleculares entre si. Eles reagem com metais para formar

FIGURA 1.55 Todos os metais alcalinos são macios, reativos e têm cor prateada. O sódio é guardado em óleo mineral para que fique protegido do contato com o ar. Uma superfície recentemente cortada cobre-se rapidamente com óxido.

Media Link — Lab Vídeo Figura 1.55 Propriedades do Sódio

TABELA 1.4 Características dos Metais e Não-Metais

Metais	Não-metais
Propriedades físicas	
bons condutores de eletricidade	maus condutores de eletricidade
maleáveis	não maleáveis
dúcteis	não dúcteis
lustrosos	não lustrosos
tipicamente:	tipicamente:
sólido	sólido, líquido ou gás
alto ponto de fusão	baixos pontos de fusão
bons condutores de calor	maus condutores de calor
Propriedades químicas	
reagem com ácidos	não reagem com ácidos
formam óxidos básicos (que reagem com ácidos)	formam óxidos ácidos (que reagem com bases)
formam cátions	formam ânions
formam halogenetos iônicos	formam halogenetos covalentes

FIGURA 1.56 Elementos do Grupo 14/IV. Da esquerda para a direita: carbono (como grafita), silício, germânio, estanho e chumbo.

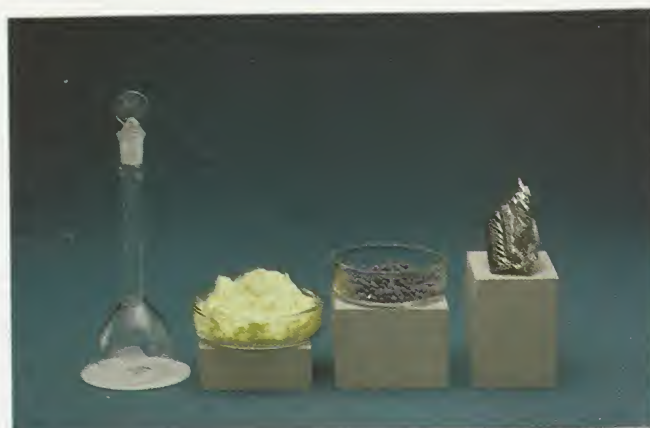



FIGURA 1.57 Elementos do Grupo 16/VI. Da esquerda para a direita: oxigênio, enxofre, selênio e telúrio. Observe a tendência de não-metal a metalóide.

ânions em compostos iônicos e, por isso, ocorrem em muitos dos minerais que nos rodeiam, como o calcário e o granito, que contêm ânions formados por não-metais, como S^{2-}, CO_3^{2-} e SO_4^{2-}. Uma grande parte da indústria de metais está envolvida com o problema da extração de metais a partir de suas combinações com não-metais.

Todos os elementos do bloco s são metais reativos que formam óxidos básicos. Os elementos do bloco p tendem a ganhar elétrons para completar a camada. Eles vão dos metais até os não-metais, passando pelos metalóides.

1.21 Metais de Transição

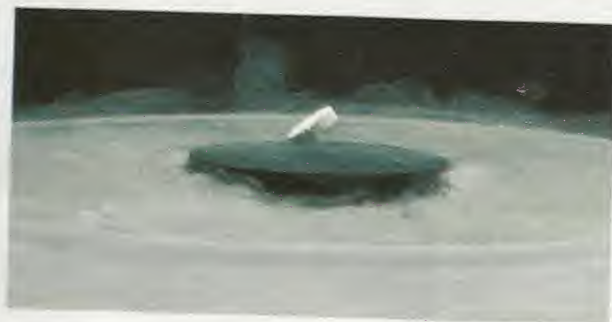
Todos os elementos do bloco *d* são metais (Fig. 1.58). Suas propriedades são intermediárias entre os elementos do bloco *s* e os do bloco *p*, o que explica seu nome alternativo, *metais de transição*. Como os metais de transição de um mesmo período diferem principalmente no número de elétrons *d*, e estes elétrons estão em camadas internas, suas propriedades são muito semelhantes.

Quando um átomo de um metal *d* perde elétrons para formar um cátion, ele primeiro perde os elétrons *s* externos. A maior parte dos metais de transição, porém, forma íons com diferentes estados de oxidação, porque os elétrons *d* têm energias muito próximas e um número variável de elétrons pode ser perdido na formação de compostos. O ferro, por exemplo, forma Fe^{2+} e Fe^{3+} e o cobre forma Cu^{+} e Cu^{2+}. Embora o cobre seja semelhante ao potássio porque o elétron mais externo é um elétron *s*, o potássio só forma K^{+}. A diferença entre o cobre e o potássio pode ser compreendida comparando-se as segundas energias de ionização, que são 1958 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ para o cobre e 3051 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ para o potássio. Para formar Cu^{2+}, um elétron é removido da subcamada *d* do $[Ar]3d^{10}$, mas para formar K^{2+}, o elétron teria de ser retirado do *caroço* do potássio, que é semelhante ao argônio.

O conceito de valência variável é tratado na Seção 2.4

A disponibilidade dos orbitais *d* e a semelhança dos raios atômicos dos metais do bloco *d* têm impacto significativo em muitas áreas que nos afetam. A disponibilidade dos orbitais *d* é, em grande parte, responsável pela ação dos metais de transição como catalisadores (substâncias que aceleram as reações mas não são consumidas no processo) na indústria química. Assim, o ferro é usado na manufatura da amônia; o níquel, na conversão de óleos vegetais em óleos comestíveis; a platina, na manufatura de ácido nítrico; o óxido de vanádio(V), na manufatura de ácido sulfúrico, e o titânio, na manufatura de polietileno. A capacidade de formar íons com diferentes cargas é importante porque facilita as reações delicadas que ocorrem em organismos vivos. Assim, o ferro está presente como ferro(II) na hemoglobina, a proteína que transporta oxigênio no sangue dos mamíferos; o cobre, nas proteínas responsáveis pelo transporte de elétrons, e o manganês, nas proteínas responsáveis pela fotossíntese. A semelhança de seus raios atômicos é em grande parte responsável pela capacidade dos metais de transição em formar as misturas conhecidas como ligas, especialmente a grande variedade de aços que tornam possível a moderna engenharia.

FIGURA 1.58 Elementos na primeira linha do bloco *d*. Acima (da esquerda para a direita): escândio, titânio, vanádio, cromo e manganês. Abaixo: ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco.

FIGURA 1.59 Amostra de um supercondutor de alta temperatura, produzido primeiramente em 1987, resfriado na temperatura do nitrogênio líquido. E, aqui, um pequeno ímã mantém-se suspenso pelo efeito do supercondutor. Se a montagem fosse desligada, o magneto flutuaria na parte inferior, mais ou menos à mesma distância.

Dificuldades em separar e isolar os lantanídeos retardaram seu uso tecnológico. Entretanto, hoje em dia, eles são intensamente estudados, porque os materiais supercondutores com freqüência contêm lantanídeos (Fig. 1.59). Todos os actinídeos são radioativos. Nenhum dos elementos que estão depois do plutônio na Tabela Periódica tem abundância natural significativa na Terra. Como eles são fabricados somente em reatores nucleares ou em aceleradores de partículas, só estão disponíveis em pequenas quantidades.

Todos os elementos do bloco d são metais com propriedades intermediárias entre as dos metais do bloco s e as dos metais do bloco p. Muitos elementos do bloco d formam cátions com mais de um estado de oxidação.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Calcular o comprimento de onda ou a freqüência da luz, a partir da relação l v = c (Seção 1.1).
- ❑ 2 Usar a lei de Wien para estimar a temperatura (Exemplo 1.1).
- ❑ 3 Usar a relação $E = h\nu$ para calcular a energia, a freqüência ou o número de fótons emitidos por uma fonte de luz (Exemplo 1.2).
- ❑ 4 Estimar o comprimento de onda de um objeto (Exemplo 1.3).
- ❑ 5 Estimar a incerteza na posição ou na velocidade de uma partícula (Exemplo 1.4).
- ❑ 6 Calcular as energias e descrever as funções de onda da partícula em uma caixa (Exemplos 1.5 e 1.6).
- ❑ 7 Explicar a origem das linhas do espectro de um elemento e correlacioná-las com as energias de transição específicas (Exemplo 1.7).
- ❑ 8 Estimar a probabilidade relativa de encontrar um elétron em uma determinada distância do núcleo de um átomo (Exemplo 1.8).
- ❑ 9 Nomear e explicar a relação de cada um dos quatro números quânticos com as propriedades e energias relativas dos orbitais atômicos (Seções 1.7 a 1.10).
- ❑ 10 Descrever os fatores que afetam as energias de um elétron em um átomo com muitos elétrons (Seção 1.11).
- ❑ 11 Escrever a configuração do átomo de um elemento no estado fundamental (Caixa de Ferramentas 1.1 e Exemplo 1.9).
- ❑ 12 Explicar as tendências periódicas dos raios atômicos, das energias de ionização e das afinidades eletrônicas (Exemplos 1.10 e 1.11).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com um C *exigem cálculo.*

Observação dos Átomos

1.1 Arranje, em ordem crescente de *energia,* os seguintes tipos de fótons de radiação eletromagnética: raios γ, raios X, luz visível, radiação ultravioleta, microondas.

1.2 Arranje, em ordem crescente de *freqüência,* os seguintes tipos de fótons de radiação eletromagnética: ondas de rádio, radiação infravermelha, luz visível, radiação ultravioleta.

1.3 (a) A radiação infravermelha tem comprimentos de onda entre 800 nm e 1 mm. Qual é a freqüência da radiação 925 nm? (b) Microondas, como as que são usadas em radares e para aquecer comida em fornos de microondas, têm comprimento de onda superior a cerca de 3 mm. Qual a freqüência da radiação de 4,15 mm?

1.4 (a) A luz de freqüência $7{,}1 \times 10^{14}$ Hz está na região violeta do espectro visível. Qual é o comprimento de onda (em nanômetros) dessa freqüência de luz? (b) Quando um feixe de elétrons choca-se com um bloco de cobre são emitidos raios X com freqüência $2{,}0 \times 10^{18}$ Hz. Qual é o comprimento de onda (em picômetros) desses raios X?

Teoria Quântica

1.5 A temperatura do ferro derretido pode ser estimada pela lei de Wien. Se o ponto de fusão do ferro é 1.540°C, qual será o comprimento de onda (em nanômetros) que corresponde à intensidade máxima da radiação quando uma peça de ferro funde?

1.6 Um astrônomo descobre uma nova estrela vermelha e deduz que a intensidade máxima ocorre em $\lambda = 715$ nm. Qual é a temperatura da superfície da estrela?

1.7 As lâmpadas de vapor de sódio usadas na iluminação pública emitem luz amarela de comprimento de onda 589 nm. Quanta energia é emitida por (a) um átomo de sódio excitado quando ele gera um fóton, (b) 5,00 mg de átomos de sódio que emitem luz nesse comprimento de onda, (c) 1,00 mol de átomos de sódio que emitem luz nesse comprimento de onda?

1.8 Quando um feixe de elétrons choca-se com um bloco de cobre, são emitidos raios X com freqüência $1{,}2 \times 10^{17}$ Hz. Quanta energia é emitida por (a) um átomo de cobre excitado quando ele gera um fóton de raios X, (b) 2,00 mols de átomos de cobre excitados, (c) 2,00 g de átomos de cobre?

1.9 Os fótons de raios γ emitidos durante o decaimento nuclear de um átomo de tecnécio-99 usado em produtos radiofarmacêuticos têm energia igual a 140,511 keV. Calcule a energia de um fóton desses raios γ.

1.10 Uma mistura de argônio e vapor de mercúrio usada em sinais azuis de advertência emite luz de comprimento de onda 470 nm. Calcule a mudança de energia resultante da emissão de 1,00 mol de fótons nesse comprimento de onda.

1.11 Analise as seguintes afirmações sobre a radiação eletromagnética e determine se são verdadeiras ou falsas. Se forem falsas, corrija-as. (a) A intensidade total da radiação emitida por um corpo negro na temperatura absoluta T é diretamente proporcional à temperatura. (b) Quando a temperatura de um corpo negro aumenta, a intensidade no comprimento de onda máximo diminui. (c) Os fótons da radiação de radiofreqüência têm energia mais alta do que os fótons da radiação ultravioleta.

1.12 Analise as seguintes afirmações sobre a radiação eletromagnética e determine se são verdadeiras ou falsas. Se forem falsas, corrija-as (a) Os fótons da radiação ultravioleta têm energia menor do que os fótons da radiação infravermelha. (b) A energia cinética de um elétron ejetado da superfície de um metal, quando ela é iluminada com radiação ultravioleta, é independente da freqüência da radiação. (c) A energia de um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação.

1.13 A velocidade de um elétron emitido pela superfície de um metal iluminada por um fóton é $3{,}6 \times 10^{3}$ km.s^{-1}. Qual é o comprimento de onda do elétron emitido? (b) A superfície do metal não emite elétrons até que a radiação alcance $2{,}50 \times 10^{16}$

Hz. Quanta energia é necessária para remover o elétron da superfície do metal? (c) Qual é o comprimento de onda da radiação que causa a fotoemissão do elétron? (d) Que tipo de radiação eletromagnética foi usada?

1.14 A função de trabalho do metal crômio é 4,37 eV. Que comprimento de radiação deve ser usado para provocar a emissão de elétrons com a velocidade de $1{,}5 \times 10^3$ km·s^{-1}?

1.15 Uma bola de beisebol pesa entre 145,00 e 149,00 gramas. Qual é o comprimento de onda de uma bola de 145,75 gramas arremessada a 147,2 km·h^{-1}?

1.16 Um certo automóvel de massa 1.550 kg viaja em uma rodovia da Alemanha à velocidade de 200 km·h^{-1}. Qual é o comprimento de onda do automóvel?

1.17 Qual é a velocidade de um nêutron de comprimento de onda 100 pm?

1.18 A velocidade média de um átomo de hélio em 25°C é $1{,}23 \times 10^3$ m·s^{-1}. Qual é o comprimento de onda médio de um átomo de hélio nessa temperatura?

1.19 Os níveis de energia de uma partícula de massa m em uma caixa quadrada de duas dimensões de lado L são dados por $(n_1^2 \times n_2^2)h^2/8mL^2$. Existe algum nível degenerado? Se existir, encontre os valores dos números quânticos n_1 e n_2 dos três primeiros casos para os quais essas degenerescências ocorrem.

1.20 Reveja o Exercício 1.19. Se um lado da caixa é o dobro do outro, os níveis de energia são dados por $(n_1^2 + \frac{1}{4}n_2^2) \times h^2/8mL^2$. Existe algum nível degenerado? Se existir, quais são os estados degenerados do nível mais baixo que mostram degenerescência?

1.21 O comprimento de onda de uma partícula em uma caixa unidimensional é dado pela Eq. 9. (a) Confirme que a probabilidade de encontrar a partícula na metade esquerda da caixa é $\frac{1}{2}$, independentemente do valor de n. (b) Será que a probabilidade de encontrar a partícula no primeiro terço à esquerda da caixa depende de n? Se for o caso, qual é a probabilidade? *Sugestão*: a integral indefinida de sen^2 ax é $\frac{1}{2}x - (1/4a)$ sen $(2ax)$ + constante.

1.22 A série de Humphreys é um conjunto de linhas do espectro de emissão do hidrogênio atômico que termina no quinto estado excitado. Se um átomo emite um fóton de radiação de comprimento de onda 5.910 nm, a que linha espectral da série de Humphreys corresponde esse fóton (isto é, a linha espectral de mais baixa energia, a segunda em energia, a terceira em energia, etc.) Justifique sua resposta com um cálculo.

Espectros Atômicos

1.23 (a) Use a fórmula de Rydberg para o hidrogênio atômico e calcule o comprimento de onda da transição entre $n = 4$ e $n = 2$. (b) Qual é o nome dado à série espectroscópica a que esta linha pertence? (c) Use a Tabela 1.1 para determinar a região do espectro na qual a transição é observada. Se a transição ocorre na região visível do espectro, que cor é emitida?

1.24 (a) Use a fórmula de Rydberg para o hidrogênio atômico e calcule o comprimento de onda da transição entre $n = 5$ e $n = 1$. (b) Qual é o nome dado à série espectroscópica a que esta linha pertence? (c) Use a Tabela 1.1 para determinar a região do espectro na qual a transição é observada. Se a transição ocorre na região visível do espectro, que cor é emitida?

1.25 Os níveis de energia dos íons hidrogenóides, com um elétron e número atômico Z, diferem dos níveis de energia do hidrogênio por um fator igual a Z^2. Prediga o comprimento de onda da transição $2s \rightarrow 1s$ do He^+.

1.26 Alguns lêiseres funcionam pela excitação de átomos de um elemento e colisão posterior entre os átomos excitados e átomos de outro elemento com transferência de energia. A transferência é mais eficiente quando a separação dos níveis de energia é a mesma nas duas espécies. Dada a informação do Exercício 1.25, existe alguma transição do He^+ (incluindo transições de seus estados excitados) que poderia ser excitada pela colisão com um átomo de hidrogênio de configuração $2s^1$?

1.27 (a) Use o modelo da partícula em uma caixa para o átomo de hidrogênio, tratando o elétron em uma caixa unidimensional de comprimento 150 pm, e prediga o comprimento de onda da radiação emitida quando o elétron passa do nível $n = 3$ ao nível $n = 2$. (b) Repita o cálculo para a transição entre os níveis $n = 4$ e $n = 2$.

1.28 (a) Qual é o fóton de mais alta energia que pode ser absorvido por um átomo de hidrogênio no estado fundamental sem causar ionização? (b) Qual é o comprimento de onda dessa radiação? (c) Em que região do espectro eletrônico observa-se esse fóton?

1.29 No espectro do hidrogênio atômico, muitas linhas são classificadas como pertencendo a uma série (por ex., série de Balmer, série de Lyman, série de Paschen), como mostrado na Figura 1.22. O que as linhas de uma série têm em comum que torna lógico juntá-las em um grupo?

1.30 No espectro do hidrogênio atômico, observa-se uma linha violeta em 434 nm. Determine os níveis de energia inicial e final da emissão de energia que corresponde a essa linha espectral.

Modelos Atômicos

1.31 (a) Faça um desenho da superfície limite que corresponde aos orbitais $1s$, $2p$ e $3d$. (b) O que se entende por um nodo? (c) Quantos nodos radiais e *superfícies nodais* angulares tem cada orbital? (d) Diga quantos planos nodais são esperados para um orbital $4f$?

1.32 Localize as posições dos nodos radiais de (a) um orbital $3s$, (b) um orbital $4d$.

1.33 Descreva a orientação dos lobos dos orbitais px, py e pz em relação aos eixos cartesianos.

Media Link 1.34 Descreva a diferença em orientação dos orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ em relação aos eixos cartesianos de referência. Você talvez queira olhar a animação dos orbitais atômicos que aparece no sítio da rede feito para este texto.

1.35 Avalie a probabilidade de encontrar um elétron em uma pequena região do orbital 1s do hidrogênio, a uma distância $0{,}55a_0$ do núcleo, em relação à probabilidade de encontrá-lo em uma região de mesmo volume localizada no núcleo.

1.36 Avalie a probabilidade de encontrar um elétron em uma pequena região do orbital 1s do hidrogênio, a uma distância $0{,}65a_0$ do núcleo, em relação à probabilidade de encontrá-lo em uma região de mesmo volume localizada no núcleo.

1.37 Mostre que a distribuição dos elétrons é esfericamente simétrica para um átomo em que um elétron pode ocupar cada um dos três orbitais p de uma dada camada.

1.38 C Mostre que, se a função de distribuição radial é definida como $P = r^2R^2$, então a expressão de P para um orbital s é $P = 4\pi r^2\psi^2$.

1.39 C Qual é a probabilidade de encontrar um elétron em uma pequena esfera de raio (a) a_0 ou (b) $2a_0$ no estado fundamental de um átomo de hidrogênio?

1.40 C A que distância do núcleo é mais provável encontrar o elétron se ele ocupa (a) um orbital $3d$ ou (b) um orbital $4s$ de um átomo de hidrogênio?

1.41 Quantos orbitais existem em subcamadas com l igual a (a) 0, (b) 2, (c) 1, (d) 3?

1.42 (a) Quantas *subcamadas* existem para o número quântico principal $n = 5$? (b) Identifique as subcamadas na forma 5*s*, etc.. (c) Quantos *orbitais* existem na camada com $n = 5$?

1.43 (a) Quantos valores do número quântico l são possíveis quando $n = 7$? (b) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron na subcamada 6*d*? (c) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron em uma subcamada 3*p*? (d) Quantas subcamadas existem na camada com $n = 4$?

1.44 (a) Quantos valores do número quântico l são possíveis quando $n = 6$? (b) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron na subcamada 5*f*? (c) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron em uma subcamada 2*s*? (d) Quantas subcamadas existem na camada com $n = 3$?

1.45 Quais são os números quânticos principal e de momento angular do orbital, para cada um dos seguintes orbitais: (a) 6*p*; (b) 3*d*; (c) 2*p*; (d) 5*f*?

1.46 Quais são os números quânticos principal e de momento angular do orbital, para cada um dos seguintes orbitais: (a) 2*s*; (b) 6*f*; (c) 4*d*; (d) 5*p*?

1.47 Para cada um dos orbitais listados no Exercício 1.45, dê os valores possíveis do número quântico magnético.

1.48 Para os orbitais do Exercício 1.46, dê os valores possíveis do número quântico magnético.

1.49 Quantos elétrons, no total, podem ocupar (a) os orbitais 4*p*; (b) os orbitais 3*d*; (c) o orbital 1*s*; (d) os orbitais 4*f*?

1.50 Quantos elétrons podem ocupar uma subcamada com l igual a (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3?

1.51 Escreva a notação da subcamada (3*d*, por exemplo) e o número de orbitais que têm os seguintes números quânticos: (a) $n = 5, l = 2$; (b) $n = 1, l = 0$; (c) $n = 6, l = 3$; (d) $n = 2, l = 1$.

1.52 Escreva a notação da subcamada (3*d*, por exemplo) e o número de elétrons que podem ter os seguintes números quânticos, se todos os orbitais da subcamada estão preenchidos: (a) $n = 3, l = 2$; (b) $n = 5, l = 0$; (c) $n = 7, l = 1$; (d) $n = 4, l = 3$.

1.53 Quantos elétrons podem ter os seguintes números quânticos em um átomo? (a) $n = 2, l = 1$; (b) $n = 4, l = 2, m_l = -2$; (c) $n = 2$; (d) $n = 3, l = 2, m_l = +1$

1.54 Quantos elétrons podem ter os seguintes números quânticos em um átomo? (a) $n = 3, l = 1$; (b) $n = 5, l = 3, m_l = -1$; (c) $n = 2, l = 1, m_l = 0$; (d) $n = 7$.

1.55 Quais das seguintes subcamadas não podem existir em um átomo? (a) 2*d*; (b) 4*d*; (c) 4*g*; (d) 6*f*

1.56 Quais das seguintes subcamadas não podem existir em um átomo? (a) 2*d*; (b) 3*f*; (c) 5*g*; (d) 6*i*

Estruturas dos Átomos com muitos Elétrons

1.57 (a) Escreva uma expressão para a energia potencial total de Coulomb para um átomo de lítio. (b) O que representa cada um dos termos?

1.58 (a) Escreva uma expressão para a energia potencial total de Coulomb para um átomo de berílio. (b) Se Z é o número de elétrons de um átomo, escreva uma expressão geral que represente o número total de termos que estará presente na equação da energia potencial total de Coulomb.

1.59 Quais das seguintes afirmações são verdadeiras para os átomos com muitos elétrons? Se falsas, explique por quê. (a) A carga nuclear efetiva, Z_{ef}, é independente do número de elétrons presentes em um átomo. (b) Os elétrons de um orbital *s* são mais efetivos em blindar da carga nuclear os elétrons de outros orbitais, porque um elétron em um orbital *s* pode penetrar o núcleo de um átomo. (c) Elétrons com $l = 2$ são mais efetivos na blindagem do que elétrons com $l = 1$. (d) Z_{ef} de um elétron em um orbital *p* é menor do que o de um elétron em um orbital *s* da mesma camada.

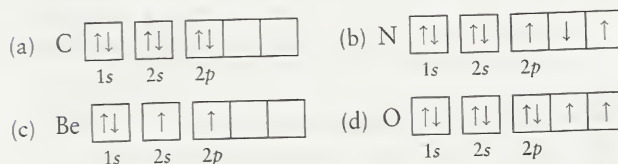
1.60 Decida, para os elétrons em um átomo de carbono no estado fundamental, quais das afirmações são verdadeiras. Se falsas, explique por quê. (a) Z_{ef} de um elétron de um orbital 1*s* é igual ao Z_{ef} de um elétron de um orbital 2*s*. (b) Z_{ef} de um elétron de um orbital 2*s* é o igual ao Z_{ef} de um elétron de um orbital 2*p*. (c) Um elétron de um orbital 2*s* tem a mesma energia que um elétron de um orbital 2*p*. (d) Dois elétrons nos orbitais 2*p* têm números quânticos magnéticos de spin, m_s, com sinais opostos. (e) Os elétrons do orbital 2*s* têm o mesmo valor do número quântico m_s.

1.61 Determine se as seguintes configurações eletrônicas representam o estado fundamental ou um estado excitado do átomo em questão.

(a) C [↑↓] [↑↓] [↑↓| |] — 1*s* 2*s* 2*p*

(b) N [↑↓] [↑↓] [↑|↓|↑] — 1*s* 2*s* 2*p*

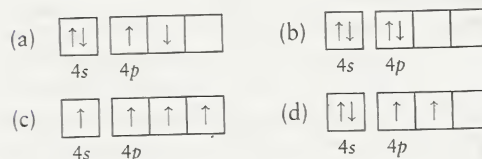
(c) Be [↑↓] [↑] [↑| |] — 1*s* 2*s* 2*p*

(d) O [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑|↑] — 1*s* 2*s* 2*p*

1.62 As seguintes *configurações de camada de valência* são possíveis para um átomo neutro. Que elemento e que configuração correspondem ao estado fundamental?

(a) [↑↓] [↑|↓|] — 4*s* 4*p*

(b) [↑↓] [↑↓| |] — 4*s* 4*p*

(c) [↑] [↑|↑|↑] — 4*s* 4*p*

(d) [↑↓] [↑|↑|] — 4*s* 4*p*

1.63 Dentre os conjuntos de quatro números quânticos [n, l, m_l, m_s], identifique os que são proibidos para um elétron em um átomo e explique por quê:(a) {4, 2, −1, +1/2}; (b) {5, 0, −1, +1/2}; (c) {4, 4, −1, +1/2}.

1.64 Dentre os conjuntos de quatro números quânticos [n, l, *ml*, *ms*], identifique os que são proibidos para um elétron em um átomo e explique por quê: (a) {2, 2, −1, +1/2}; (b) {6, 0, 0, +1/2); (c) {5, 4, +5, +1/2}.

1.65 Qual é a configuração do estado fundamental esperada para cada um dos seguintes elementos: (a) prata; (b) berílio; (c) antimônio; (d) gálio; (e) tungstênio; (f) iodo?

1.66 Qual é a configuração do estado fundamental esperada para cada um dos seguintes elementos: (a) enxofre; (b) césio; (c) polônio; (d) paládio; (e) rênio; (f) vanádio?

1.67 Que elementos têm as seguintes configurações eletrônicas de estado fundamental: (a) $[Kr]4d^{10}5s^2 5p^4$; (b) $[Ar]3d^3 4s^2$; (c) $[He]\,2s^2 2p^2$; (d) $[Rn]7s^2 6d^2$?

1.68 Que elementos têm as seguintes configurações eletrônicas de estado fundamental: (a) $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^1$; (b) $[Ne]3s^1$; (c) $[Kr]\,5s^2$; (d) $[Xe]4f^7 6s^2$?

1.69 Para cada um dos seguintes átomos no estado fundamental, prediga o tipo de orbital (por exemplo, 1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f*, etc.) do qual um elétron poderia ser removido para torná-lo um íon +1: (a) Ge; (b) Mn; (c) Ba; (d) Au.

1.70 Para cada um dos seguintes átomos no estado fundamental, prediga o tipo de orbital (por exemplo, 1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f*, etc.) do qual um elétron poderia ser removido para torná-lo um íon +1:(a) Zn; (b) Cl; (c) Al; (d) Cu.

1.71 Prediga o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes átomos: (a) N; (b) Ag; (c) Nb; (d) W.

1.72 Prediga o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes átomos: (a) Bi; (b) Ba; (c) Mn; (d) Zn.

1.73 Quantos elétrons *desemparelhados* são preditos para a configuração do estado fundamental de cada um dos seguintes átomos: (a) Bi; (b) Si; (c) Ta; (d) Ni

1.74 Quantos elétrons *desemparelhados* são preditos para a configuração do estado fundamental de cada um das seguintes espécies: (a) Pb; (b) Ir; (c) Y; (d) Cd?

1.75 Dê a notação da configuração da camada de valência (incluindo os elétrons *d* mais externos) dos (a) metais alcalinos; (b) elementos do Grupo 13/III; (c) metais de transição do Grupo 5; (d) metais de "cunhagem" (Cu, Ag, Au).

1.76 Dê a notação da configuração da camada de valência (incluindo os elétrons *d* mais externos) dos (a) halogênios; (b) calcogênios (elementos do Grupo 16/VI); (c) metais de transição do Grupo 5; (d) elementos do Grupo 14/IV.

Periodicidade das Propriedades Atômicas

1.77 Use seu conhecimento da periodicidade e coloque cada um dos seguintes conjuntos de elementos na ordem *decrescente* de energia de ionização. Explique sua escolha. (a) Selênio, oxigênio, telúrio; (b) ouro, tântalo, ósmio; (c) chumbo, bário, césio.

1.78 (a) Geralmente, a primeira energia de ionização de um *período* cresce da esquerda para a direita com o aumento do número atômico. Por quê? (b) Examine os dados dos elementos do bloco *p* dados na Figura 1.45. Anote quaisquer exceções da regra dada na parte (a). Como você explica essas exceções?

1.79 Verifique no Apêndice 2D os valores dos raios atômicos da primeira linha dos metais de transição. Explique as tendências observadas quando se vai da esquerda para a direita ao longo do período.

1.80 Explique por que a energia de ionização do potássio é menor do que a do sódio, ainda que a carga nuclear efetiva do sódio seja menor.

1.81 Identifique, dentre os seguintes elementos, quais experimentam o efeito do par inerte e escreva as fórmulas dos íons que eles formam: (a) Sb, (b) As, (c) Tl, (d) Ba.

1.82 Organize os elementos dos seguintes conjuntos na ordem *decrescente* do raio atômico: (a) enxofre, cloro, silício, (b) cobalto, titânio e crômio, (c) zinco, mercúrio, cádmio, (d) antimônio, bismuto, fósforo.

1.83 Coloque os seguintes íons na ordem *crescente* do raio iônico: S^{2-}, Cl^{-}, P^{3-}.

1.84 Qual dos íons de cada par tem o *maior* raio atômico: (a) Ca^{2+}, Ba^{2+}; (b) As^{3-}, Se^{2-}; (c) Sn^{2+}, Sn^{4+}?

1.85 Que elemento em cada um dos seguintes pares tem a *maior* afinidade eletrônica: (a) oxigênio ou flúor; (b) nitrogênio ou carbono; (c)cloro ou bromo; (d) lítio ou sódio?

1.86 Que elemento em cada um dos seguintes pares tem a *maior* afinidade eletrônica: (a) alumínio ou índio, (b) bismuto ou antimônio, (c) silício ou chumbo?

1.87 (a) O que é uma relação diagonal? (b) Qual é a sua origem? (c) Dê dois exemplos que ilustrem este conceito.

1.88 Use o Apêndice 2D para encontrar os valores dos raios atômicos do germânio e do antimônio, bem como os raios iônicos do Ge^{2+} e do Sb^{3+}. O que esses valores sugerem a respeito das propriedades químicas destes dois íons?

1.89 Quais dos seguintes pares de elementos têm uma relação diagonal: (a) N e S, (b) Li e Mg, (c) Ca e Al, (d) F e S?

1.90 Quais dos seguintes pares de elementos *não* têm uma relação diagonal: (a) Ga e Si, (b) Be e Al, (c) As e Sn, (d) Na e Ca?

Impacto nos Materiais

1.91 Por que os metais do bloco *s* são mais reativos do que os metais do bloco *p*?

1.92 Quais dos seguintes elementos são metais de transição: (a) rádio, (b) radônio, (c) háfnio, (d) nióbio?

1.93 Identifique os seguintes elementos como metais, não-metais ou metalóides: (a) chumbo, (b) enxofre, (c) zinco, (d) antimônio, (f) cádmio.

1.94 Identifique os seguintes elementos como metais, não-metais ou metalóides: (a) alumínio, (b) carbono, (c) germânio, (d) arsênio, (e) selênio, (f) telúrio.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

1.95 A espectroscopia de infravermelho é uma importante ferramenta para o estudo das vibrações das moléculas. Da mesma forma que um átomo pode absorver um fóton de energia apropriada para mover um elétron de um estado eletrônico para outro, uma molécula pode absorver um fóton de radiação eletromagnética na região do infravermelho para mover-se de um nível de energia *vibracional* para outro. Na espectroscopia de infravermelho, é comum expressar a energia em termos de v/c, cuja unidade é o cm^{-1} (leia *centímetros recíprocos*). (a) Se uma absorção ocorre no espectro infravermelho em 3600 cm^{-1}, qual é freqüência da radiação que corresponde a esta absorção? (b) Qual é a energia, em joules (J), desta absorção? (c) Quanta energia seria absorvida por 1,00 mol de moléculas que absorve em 3600 cm^{-1}?

1.96 A *difração* da radiação eletromagnética por átomos e moléculas ocorre quando o comprimento de onda da radiação eletromagnética é da mesma ordem de grandeza da partícula que causa a difração – neste caso, átomos ou moléculas. (a) Usando $2{,}0 \times 10^{2}$ pm como o diâmetro de um átomo, determine que tipo(s) de radiação eletromagnética pode(m) dar origem à difração quando passa por uma amostra de átomos ou moléculas. Feixes de elétrons e nêutrons podem também ser usados em experimentos de difração devido a suas altas velocidades e à relação de de Broglie. Calcule a velocidade de (b) um elétron e (c) um nêutron, necessária para gerar comprimentos de onda comparáveis ao diâmetro do átomo.

1.97 As configurações de estado fundamental do Cr e do Cu não são as previstas pelo princípio da construção. Forneça as configurações eletrônicas e explique por que ocorrem essas diferenças.

1.98 As energias de ionização geralmente crescem da esquerda para a direita na Tabela Periódica. A energia de ionização do oxigênio, entretanto, é menor do que a do nitrogênio e a do flúor. Explique essa anomalia.

Media Link

1.99 O tálio é o mais pesado dos elementos do Grupo 13/III. O alumínio é também um membro desse grupo e sua química é dominada pelo estado de oxidação +3. O tálio, porém, é encontrado mais usualmente no estado de oxidação +1. Examine essa diferença, lançando o gráfico da primeira, segunda e terceira energias de ionização dos elementos do grupo 13/III contra os números atômicos (veja o Apêndice 2D ou a Tabela Periódica encontrada no sítio da rede eletrônica deste texto). Explique as tendências observadas.

1.100 O físico alemão Lothar Meyer observou periodicidade nas propriedades físicas dos elementos aproximadamente ao mesmo tempo em que Mendeleev estava trabalhando nas propriedades químicas. Algumas das observações de Meyer podem ser reproduzidas lançando em gráfico os volumes molares dos elementos sólidos contra os números atômicos. Calcule os volumes molares dos elementos dos Períodos 2 e 3 a partir das densidades dos elementos dadas no Apêndice 2D e as seguintes densidades de sólidos ($g\cdot cm^{-3}$): nitrogênio, 0,88; flúor, 1,11; neônio, 1,21. Lance seus resultados em gráfico em função do número atômico e descreva as variações que você observar.

1.101 Na técnica espectroscópica conhecida como espectroscopia fotoeletrônica (PES), a radiação ultravioleta é dirigida para um átomo ou molécula. Elétrons são ejetados da camada de valência e suas energias cinéticas são medidas. Como a energia dos fótons ultravioleta incidentes é conhecida e a energia cinética do elétron ejetado é medida, a energia de ionização, I, pode ser deduzida porque a energia total é conservada. (a) Mostre que a velocidade, v, do elétron ejetado e a freqüência, ν, da radiação incidente estão relacionadas por

$$E = h\nu = I + \tfrac{1}{2}m_e v^2$$

(b) Use essa relação para calcular a energia de ionização de um átomo de rubídio, sabendo que a luz de comprimento de onda de 58,4 nm produz elétrons com velocidade de 2.450 $km\cdot s^{-1}$. Lembre-se de que $1\ J = 1\ kg\cdot m^2\cdot s^{-2}$.

1.102 Nos elementos mais pesados da série de transição, especialmente lantanídeos e actinídeos, existem numerosas exceções no preenchimento regular previsto pelo princípio da construção. Explique por que mais exceções são observadas para esses elementos.

1.103 As Tabelas Periódicas modernas algumas vezes diferem nos elementos colocados imediatamente à direita do bário e do rádio. Em alguns casos, os elementos são o lantânio e o actínio; em outros, o lutécio e o laurêncio. Justifique as duas opções.

1.104 As funções de onda que correspondem a estados de energia diferente da partícula em uma caixa são mutuamente "ortogonais", no sentido que se as duas funções de onda são multiplicadas, uma pela outra, e, então, integradas sobre a dimensão da caixa, o resultado é zero. (a) Confirme que as funções de onda de $n = 1$ e $n = 2$ são ortogonais. (b) Demonstre, sem fazer cálculos, que todas as funções de onda com n ímpar são ortogonais a todas as funções com n par. *Sugestão*: Pense na área sob o produto de quaisquer dessas duas funções.

Media Link

1.105 (a) Calcule a probabilidade (relativa ao mesmo volume pequeno localizado no núcleo) de encontrar um elétron em uma pequena região de um orbital 2*s* de hidrogênio a distâncias de zero a $3a_0$ em incrementos de $0{,}10a_0$. (b) Com o auxílio de gráficos de computador ou uma planilha de cálculo, como o Function Plotter, que pode ser encontrado no sítio da rede deste texto, faça o gráfico dos dados calculados na parte (a). (c) Onde aparece o nodo radial?

1.106 O princípio da incerteza é desprezível para objetos macroscópicos. As partes eletrônicas estão, entretanto, sendo fabricadas em escalas cada vez menores e as propriedades das nanopartículas, partículas com tamanhos entre alguns poucos nanômetros e algumas centenas de nanômetros, podem ser diferentes das partículas maiores em conseqüência de fenômenos quantomecânicos. (a) Calcule a incerteza mínima na velocidade de um elétron confinado em uma nanopartícula de diâmetro 200. nm e compare essa incerteza com a de um elétron confinado em um fio de comprimento 1,00 mm. (b) Calcule a incerteza mínima na velocidade de um íon Li^+ confinado em uma nanopartícula com 200. nm de diâmetro, composta de um derivado de lítio pelo qual os íons de lítio podem se deslocar em temperaturas elevadas (condutor iônico). (c) Qual das duas poderia ser medida com mais acurácia em uma nanopartícula, a velocidade de um elétron ou a velocidade de um íon Li^+?

1.107 As funções de onda são "normalizadas" a 1. Isso significa que a probabilidade de encontrar um elétron no sistema é 1. Verifique esta afirmação para uma função de onda da partícula em uma caixa (Eq. 9).

1.108 A intensidade de uma transição entre os estados n e n' de uma partícula em uma caixa é proporcional ao quadrado da integral I, em que

$$I_{nn'} = \int_0^L \psi_n(x)x\psi_{n'}(x)dx$$

(a) Será que pode ocorrer uma transição entre estados com números quânticos 3 e 1? (b) Considere a transição entre dois estados com números quânticos 2 e 1. A intensidade diminui ou aumenta quando a dimensão da caixa aumenta?

Ligações Químicas

2

Quais São as Idéias Importantes? A idéia central deste capítulo é que os átomos ligam-se uns aos outros se energia é liberada no processo. O abaixamento de energia é devido às interações atrativas entre cargas de sinais opostos, no caso de íons, ou entre núcleos e elétrons dos pares partilhados. As configurações eletrônicas dos átomos controlam sua combinação com outros átomos.

Por que Precisamos Estudar Este Assunto? A existência de compostos é o ponto central da ciência da química e, por isso, este assunto é o mais fundamental dessa ciência. Além disso, ao ver como as ligações se formam, podemos entender como os químicos projetam novos materiais. Sangue artificial, novos fármacos, produtos químicos para a agricultura e os polímeros usados para fazer artefatos, como discos compactos, telefones celulares e fibras sintéticas, tornaram-se possíveis porque os químicos entendem como os átomos se ligam para formar moléculas.

O que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Este capítulo pressupõe o conhecimento da estrutura atômica e das configurações eletrônicas (Capítulo 1) e os fundamentos da energia (Seção A). Também é desejável que você esteja familiarizado com a nomenclatura dos compostos (Seção D) e com os números de oxidação (Seção K).

A **ligação química**, o assunto deste capítulo, é a junção de dois átomos. Forma-se uma ligação química entre dois átomos se o arranjo resultante dos dois núcleos e seus elétrons tem menos energia do que a energia total dos átomos separados. Se o abaixamento de energia pode ser obtido pela *transferência completa* de um ou mais elétrons de um átomo para o outro, formam-se íons e o composto mantém-se pela atração eletrostática entre os íons. Este tipo de arranjo é chamado de **ligação iônica**. O sódio e o cloro, por exemplo, ligam-se porque os íons Na^+ e Cl^- que se formam têm, quando juntos, energia menor do que a dos átomos separados de sódio e cloro. Se a diminuição de energia pode ser atingida pelo *compartilhamento* de elétrons, os átomos unem-se por uma **ligação covalente** para formar moléculas discretas. Átomos de hidrogênio e nitrogênio ligam-se para formar amônia, NH_3, porque um gás formado por moléculas de NH_3 tem energia mais baixa do que um gás formado pelo mesmo número de átomos de nitrogênio e hidrogênio, muito afastados. Um terceiro tipo de ligação é a **ligação metálica,** na qual cátions em grande número são mantidos juntos por um número grande de elétrons. Um pedaço de cobre, por exemplo, é feito de um conjunto de íons cobre mantidos juntos por um mar de elétrons, cada um dos quais vem de um átomo da amostra (lembre-se da Figura 1.48). Veremos outros detalhes da ligação metálica na Seção 3.14 e no Capítulo 5.

As mudanças de energia que respondem pela formação de ligações ocorrem quando os **elétrons de valência** dos átomos, isto é, os elétrons da camada mais externa, mudam de posição. Podemos, então, explicar a formação de ligações usando as estruturas eletrônicas dos átomos discutidas no Capítulo 1.

As nossas teorias atuais da ligação química tiveram origem no trabalho de G. N. Lewis, um dos maiores químicos de todos os tempos. O mais impressionante é que sua contribuição data dos primeiros anos do século XX, quando a estrutura eletrônica dos átomos ainda não era entendida.

LIGAÇÕES IÔNICAS

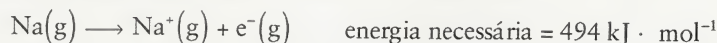
Uma ligação iônica é conseqüência da atração eletrostática entre íons com cargas opostas. Isto significa que é necessário entender as mudanças de energia que acompanham a formação dos íons e as interações entre eles.

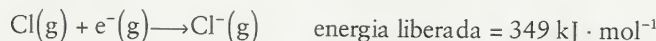
2.1 Formação das Ligações Iônicas

Vejamos por que um cristal de cloreto de sódio tem energia menor do que um gás de átomos de sódio e cloro muito separados. Pode-se imaginar a formação do sólido em três etapas: os átomos de sódio liberam elétrons, que se ligam aos átomos de cloro, e os íons resultantes agrupam-se como um cristal. Veremos que os químicos analisam processos complexos, com freqüência, desdobrando-os em etapas mais simples, como fizemos aqui – e que as etapas podem até ser hipotéticas, isto é, elas não precisam ocorrer na natureza).

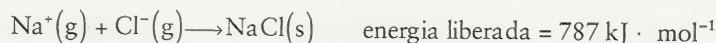
O sódio está no Grupo 1 da Tabela Periódica e tem configuração $[Ne]3s^1$. Esta configuração, com um elétron fora da camada fechada, sugere que o átomo de sódio deve formar um íon +1. Entretanto, o elétron de valência é fortemente atraído pela carga nuclear efetiva – que não o deixa se desprender. A energia de ionização experimental do sódio é 494 $kJ \cdot mol^{-1}$ (veja a Fig. 1.45), logo, é preciso fornecer essa quantidade de energia para formar os cátions no processo

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^-(g) \qquad \text{energia necessária} = 494\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Uma afinidade eletrônica positiva significa que energia é liberada quando um elétron se liga a um átomo neutro ou a um íon na fase gás (Seção 1.17).

A afinidade eletrônica dos átomos de cloro é +349 $kJ \cdot mol^{-1}$ (veja a Fig. 1.49). Logo, sabemos que 349 $kJ \cdot mol^{-1}$ de energia são *liberados* quando elétrons se ligam aos átomos de cloro para formar os ânions

$$Cl(g) + e^-(g) \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \text{energia liberada} = 349\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Neste ponto, o balanço da mudança de energia (energia requerida – energia liberada) é 494 – 349 $kJ \cdot mol^{-1}$ = +145 $kJ \cdot mol^{-1}$, um *aumento* de energia. Assim, não há razão para que se forme NaCl.

A contribuição que falta é a forte **atração coulômbica** (eletrostática) entre os íons de cargas opostas no sólido. Quando os íons sódio e cloro se juntam para formar um sólido cristalino, a atração mútua libera uma grande quantidade de energia. Experimentalmente, obtém-se

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s) \qquad \text{energia liberada} = 787\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Assim, a mudança de energia líquida no processo global

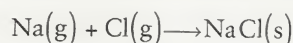
$$Na(g) + Cl(g) \longrightarrow NaCl(s)$$

é 145 – 787 $kJ \cdot mol^{-1}$ = – 642 $kJ \cdot mol^{-1}$ (Fig. 2.1), um imenso *decréscimo* de energia. Concluímos que um sólido composto de íons Na^+ e Cl^- tem energia mais baixa do que um gás formado por átomos de Na e Cl.

FIGURA 2.1 Energia considerável é necessária para produzir cátions e ânions a partir de átomos neutros: a energia de ionização dos átomos de metal que deve ser fornecida é parcialmente recuperada pela afinidade eletrônica dos átomos de não-metais. O abaixamento de energia global que leva à formação do sólido iônico deve-se à forte atração entre os cátions e ânions que ocorre no estado sólido. Veremos no Capítulo 6 como levar em consideração a reação química entre Na(s) e $Cl_2(g)$. Esta ilustração refere-se às energias relativas de Na(g) e Cl(g).

Outro ponto muito importante é que um sólido iônico não se mantém junto por ligações entre pares específicos de íons: *todos* os cátions interagem mais ou menos com *todos* os ânions, *todos* os cátions repelem-se uns aos outros e *todos* os ânions repelem-se uns aos outros. Uma ligação iônica é uma característica do cristal como um todo, e o abaixamento líquido de energia leva em conta todo o cristal.

Podemos agora começar a entender a formação das ligações iônicas e a predizer quando esperá-la. A energia realmente abaixa se a atração entre os íons é maior do que a energia necessária para fazê-los. Na prática, a principal contribuição energética é a energia de ionização do elemento que fornece o cátion. Tipicamente, *somente os elementos metálicos têm energias de ionização suficientemente baixas, para que a formação dos cátions monoatômicos possa ser energeticamente favorável.*

De uma forma geral, os elementos metálicos podem perder seus elétrons de valência para formar cátions. Os elementos não-metálicos acomodam os elétrons em suas camadas de valência e tornam-se ânions. Este **modelo iônico**, a descrição da ligação em termos de íons, é particularmente apropriado para compostos binários entre elementos não-metálicos e elementos metálicos, especialmente os do bloco *s*. Um **sólido iônico** é um conjunto de cátions e ânions empacotados em um arranjo regular. No caso do cloreto de sódio, os íons sódio alternam-se com os íons cloreto, e um grande número de íons de cargas opostas se alinham nas três dimensões (Fig. 2.2). Os sólidos iônicos são um exemplo de **sólidos cristalinos**, sólidos formados por átomos, moléculas ou íons empacotados em um padrão regular.

A energia necessária para a formação de ligações iônicas é fornecida, em sua maior parte, pela atração coulômbica entre íons de cargas opostas. O modelo iônico é uma boa descrição da ligação entre não-metais e metais, particularmente no caso dos metais do bloco s.

2.2 Interações entre Íons

Sabemos que íons de cargas opostas se atraem e os de mesma carga se repelem. Vamos agora expressar este conceito quantitativamente e relacionar a força da interação com as cargas dos íons e seus raios. Nosso objetivo é calcular a energia da **rede cristalina** do sólido, isto é, a diferença entre a energia dos íons empacotados de um sólido e os íons muito afastados de um gás. A energia da rede cristalina é sempre positiva. Uma energia de rede cristalina muito elevada significa que os íons interagem fortemente uns com os outros para formar um sólido fortemente ligado. Verificaremos a validade do modelo iônico na Seção 6.20, ao comparar as energias da rede cristalina, calculadas e experimentais.

Nosso ponto de partida é a expressão da energia potencial de Coulomb entre dois íons:

$$E_{P,12} = \frac{(z_1 e) \times (z_2 e)}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \qquad (1)^*$$

Nesta expressão, e é a carga elementar, isto é, o valor absoluto da carga de um elétron (veja a Seção B), z_1 e z_2 são o número de cargas sobre os dois íons (positivo para o cátion e negativo para o ânion), r_{12} é a distância entre os centros dos íons e ε_0 é a permissividade do vácuo (veja na contracapa posterior o valor dessa constante fundamental).

A carga de um íon é ze, mas os químicos quase sempre se referem a z como sendo a carga e falam de cargas +1, −1, e assim por diante.

Cada íon de um sólido sofre a atração dos demais íons de carga oposta e a repulsão dos demais íons de mesma carga. A energia potencial total é a soma de todas essas contribuições. Cada cátion é rodeado por ânions e existe uma grande contribuição negativa (que abaixa a energia) da atração de cargas opostas. Além desses vizinhos imediatos, existem cátions que contribuem como termos positivos (que aumentam a energia) para a energia potencial total do cátion central. Existe, também, uma contribuição negativa dos ânions que estão além desses cátions, uma contribuição positiva dos cátions além deles, e assim por diante, até a superfície do sólido. Essas repulsões e atrações ficam progressivamente mais fracas à medida que a distância até o íon central aumenta, mas o balanço total dessas contribuições é uma diminuição de energia. Podemos, agora, calcular o quanto a energia é diminuída pelo uso da expressão da energia potencial de Coulomb da Eq. 1.

Um cristal de cloreto de sódio começa a fundir nas arestas ou em todo o cristal ao mesmo tempo?

Na+
Cl−

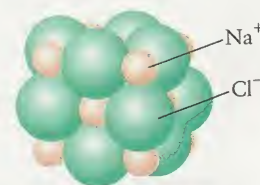



FIGURA 2.2 Um sólido iônico – vemos aqui um fragmento de cloreto de sódio, com os íons sódio representados pelas esferas em vermelho claro e, os íons cloreto, pelas esferas verdes – é um arranjo quase infinito de cátions e ânions empacotados, de modo a dar um arranjo com a menor energia possível. Este padrão se repete em todo o cristal.

Media Link **Animação** Figura 2.2 Fusão de um cristal de c loreto de sódio

COMO FAZEMOS ISSO?

Para calcular a mudança de energia potencial quando um sólido se forma a partir de íons na fase gás, começamos com o modelo simples de um sólido unidimensional. Imagine uma linha longa de cátions e ânions alternados com espaçamento regular, cujos centros estão separados pela distância d, a soma dos raios iônicos (Fig. 2.3). Se as cargas dos íons têm o mesmo valor absoluto (+1 e −1, ou +2 e −2, por exemplo), então, $z_1 = +z$, $z_2 = -z$, e $z_1 z_2 = -z^2$. Calcula-se a energia potencial do íon central somando-se todos os termos, com os termos negativos representando a atração entre os íons de cargas opostas e os positivos representando a repulsão dos íons de mesma carga. Para a interação entre os íons em linha à direita do íon central, a energia da rede é

$$E_P = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \left(-\frac{z^2e^2}{d} + \frac{z^2e^2}{2d} - \frac{z^2e^2}{3d} + \frac{z^2e^2}{4d} - \ldots \right)$$
$$= \frac{z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots \right) = -\frac{z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \times \ln 2$$

+z −z
d

FIGURA 2.3 Arranjo usado para calcular a energia potencial de um íon em uma linha de cátions (esferas vermelhas) e ânions (esferas verdes) alternados. Nós nos concentramos em um íon "central" indicado pela linha pontilhada vertical.

Na última etapa, usamos a relação $1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots = \ln 2$. Por fim, multiplicamos E_P por 2 para obter a energia total resultante das interações de ambos os lados do íon e, a seguir, pela constante de Avogadro, N_A, para obter a expressão da energia da rede por mol de íons. O resultado é:

$$E_P = -2 \ln 2 \times \frac{z^2 N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

com $d = r_{\text{cátion}} + r_{\text{ânion}}$. Esta energia é negativa e corresponde a um resultado atrativo.

O símbolo $|x|$ significa o "valor absoluto" de x, o valor de x sem o sinal; assim $|-2| = 2$.

O cálculo que acabamos de fazer pode ser estendido a um arranjo tridimensional de íons com cargas diferentes. O resultado é

$$E_P = -A \times \frac{|z_1 z_2| N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \quad (2)$$

O fator A é uma constante numérica positiva chamada **constante de Madelung**, cujo valor depende do arranjo dos íons. No caso dos íons que seguem o arranjo do cloreto de sódio, A = 1,748. A Tabela 2.1 lista o valor de A para alguns arranjos diferentes de íons (descritos no Capítulo 5).

TABELA 2.1 Constantes de Madelung

Tipo de estrutura	A*
cloreto de césio	1,763
fluorita	2,519
cloreto de sódio	1,748
rutilo	2,408

*Para informações sobre estas estruturas, veja o Capítulo 5.

Sempre que você encontrar uma nova equação, procure interpretar o que ela significa, para desenvolver sua intuição e conhecimento profundo do fenômeno que ela traduz. Neste caso, a Eq. 2 nos diz que a energia potencial é muito negativa quando os íons têm carga muito alta (valores grandes de z) e a separação entre eles é pequena (valores pequenos de d). Assim, existe uma forte interação entre os íons Mg^{2+} e O^{2-} no óxido de magnésio, MgO, porque os íons têm carga alta e raios pequenos. Essa forte interação é uma das razões pelas quais o óxido de magnésio resiste a temperaturas muito altas e pode ser usado no revestimento de fornos. É um exemplo de material "refratário", uma substância que pode resistir a altas temperaturas.

EXEMPLO 2.1 Amostra de exercício: Estimativa das energias de rede cristalina relativas de sólidos

Os sólidos iônicos NaCl e KCl têm o mesmo tipo de estrutura cristalina. Em qual dos dois sólidos os íons estão presos mais fortemente uns aos outros por interações de Coulomb?

SOLUÇÃO: Os íons de NaCl devem estar mais fortemente ligados do que os de KCl porque o íon Na^+ tem raio iônico menor do que o íon K^+.

TESTE 2.1A Os sólidos iônicos CaO e KCl cristalizam no mesmo tipo de estrutura. Em que composto as interações entre os íons são mais fortes?

[*Resposta*: CaO, maiores cargas e menores raios.]

TESTE 2.1B Os sólidos iônicos KBr e KCl cristalizam no mesmo tipo de estrutura. Em que composto as interações entre os íons são mais fortes?

Energia potencial total
0
$E_{P,\min}$
0
Parâmetro de rede, d

FIGURA 2.4 Energia potencial de um sólido iônico, tomando em consideração a interação coulômbica entre os íons e o aumento exponencial da repulsão quando eles entram em contato. O mínimo de energia potencial é dado pela equação de Born-Meyer, Eq. 3.

A energia potencial da Eq 2 fica mais negativa quando a separação d diminui. O conjunto de íons não converge para um ponto porque efeitos repulsivos entre vizinhos começam a ficar importantes quando eles entram em contacto, e a energia cresce rapidamente a partir daí. Para levar em conta os efeitos de repulsão entre vizinhos muito próximos em um sólido iônico, é preciso notar que as funções de onda decaem exponencialmente a distâncias muito grandes do núcleo e que as interações repulsivas dependem do recobrimento dos orbitais. A contribuição repulsiva da energia potencial cai, portanto, com a distância e tem a forma

$$E_P{}^* \propto e^{-d/d^*}$$

em que d^* é uma constante comumente tomada como sendo 34,5 pm. A energia potencial total é a soma de E_P e $E_P{}^*$ e passa por um mínimo (Fig. 2.4) A energia no mínimo é dada pela **equação de Born-Meyer** (que não derivaremos aqui):

$$E_{P,\min} = -\frac{N_A |z_A z_B| e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(1 - \frac{d^*}{d}\right)A \quad (3)^*$$

O valor negativo dessa energia potencial é uma indicação do tamanho da energia da rede cristalina (ela não considera os efeitos devidos ao movimento do ponto zero dos átomos e seu movimento térmico). Pode-se ver que energias de rede cristalina altas são esperadas quando os íons têm carga muito elevada ($|z_A z_B|$ é grande) e pequenos (isto é, d é pequeno).

A forte atração coulômbica entre íons de cargas opostas explica as propriedades típicas dos sólidos iônicos, isto é, seus altos pontos de fusão e sua fragilidade. Temperatura muito alta é necessário antes de que os íons possam se afastar para formar o líquido. Os sólidos iônicos são quebradiços devido às mesmas atrações e repulsões fortes. Não é possível empurrar um bloco de íons contra outro. Ao contrário, quando golpeamos um sólido iônico, os íons de mesma carga entram em contacto e se repelem. As repulsões fazem com que ele se parta em fragmentos (Fig. 2.5). Podemos, agora, entender por que a natureza adotou um sólido iônico, o fosfato de cálcio para nosso esqueleto: os pequenos íons Ca^{2+}, com carga dupla, e íons PO_4^{3-}, com carga tripla, se atraem muito fortemente e se agrupam firmemente para formar um sólido rígido e insolúvel (Fig. 2.6).

Uma conclusão que se pode obter do fato que as ligações iônicas dependem das cargas opostas dos íons é que as *ligações iônicas não são direcionais*. Como já afirmamos, um íon liga-se a *todos* os seus vizinhos por suas atrações coulômbicas mútuas.

Os íons empilham-se em estruturas cristalinas regulares. Os sólidos iônicos têm, tipicamente, altos pontos de fusão e de ebulição e são quebradiços. A interação coulômbica entre os íons em um sólido é grande quando os íons são pequenos e têm carga alta.

(a) (b) (c)

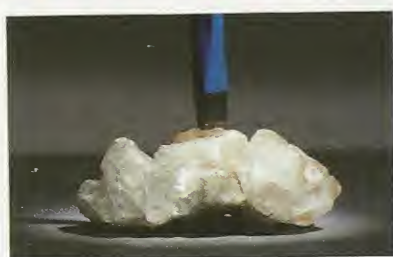
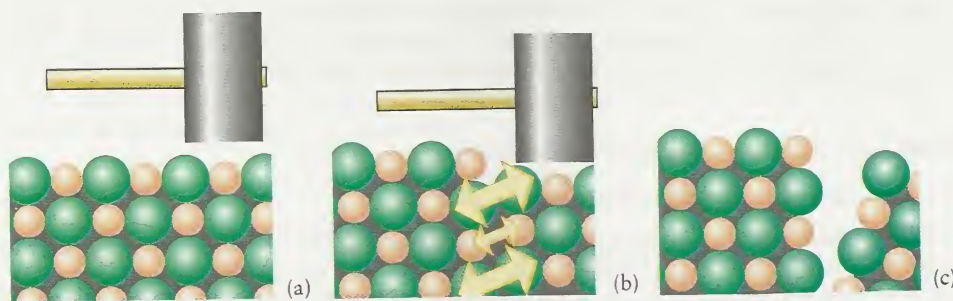



FIGURA 2.5 Esta seqüência de imagens mostra por que os sólidos iônicos são quebradiços. (a) O sólido original é um arranjo ordenado de cátions e ânions. (b) Um golpe de martelo pode empurrar os íons para posições em que os cátions se aproximam de outros cátions e os ânions, de outros ânions. A proximidade de cargas de mesmo nome provoca fortes forças repulsivas (mostradas pelas setas duplas). (c) Como resultado dessas forças repulsivas, o sólido quebra-se em fragmentos. (d) Esta amostra de calcita é feita de cristais grandes aglutinados. (e) O golpe de um martelo fragmentou alguns dos cristais, deixando superfícies chatas e regulares formadas por planos de íons.

Ca^{2+} PO_4^{3-} PO_4^{3-} Ca^{2+} Ca^{2+} PO_4^{3-} 3−

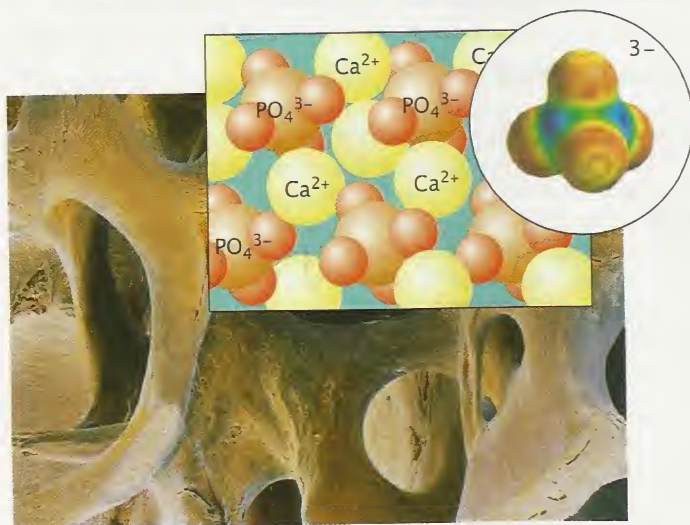



FIGURA 2.6 Micrografia de um osso, que deve sua rigidez ao fosfato de cálcio. A expansão mostra parte da estrutura cristalina do fosfato de cálcio. Os íons fosfato são poliatômicos; entretanto, como se vê no detalhe, eles são aproximadamente esféricos e se acomodam na estrutura cristalina como se fossem íons monoatômicos de carga −3.

FIGURA 2.7 Quando um átomo de um metal de um grupo principal forma um cátion, ele perde seus elétrons de valência *s* e *p* e adquire a configuração eletrônica do átomo de gás nobre que o precede. Os átomos pesados do Grupo 13/III e 14/IV retêm suas subcamadas completas de elétrons *d*.

2.3 Configurações Eletrônicas dos Íons

Podemos predizer as fórmulas mais prováveis dos compostos iônicos binários a partir da estrutura eletrônica de seus cátions e ânions.

Quando um átomo de um metal do bloco *s* forma um cátion, ele perde um ou mais elétrons até atingir a estrutura de gás nobre de seu caroço (Fig. 2.7). Em geral, o caroço tem a configuração de camada mais externa igual a ns^2np^6, que é chamada de **octeto** de elétrons. Assim, o sódio ([Ne]$3s^1$) forma Na^+, que tem a configuração do neônio ([He]$2s^22p^6$). Os íons Na^+ não podem perder mais elétrons em uma reação química porque as energias de ionização dos elétrons do caroço são altas demais para serem recuperadas pelas atrações íon-íon. O hidrogênio perde um elétron para formar um próton exposto. O lítio ([He]$2s^1$) e o berílio ([He]$2s^2$) perdem seus elétrons para formar um **dublete** semelhante ao hélio, um par de elétrons com a configuração $1s^2$, quando se tornam Li^+ e Be^{2+}. O alumínio perde três elétrons de valência para formar o íon Al^{3+}, com a mesma configuração eletrônica do neônio.

Quando os átomos dos metais que estão à esquerda do bloco *p* no Período 4 e os mais pesados perdem seus elétrons *s* e *p*, eles expõem um caroço de gás nobre rodeado por uma subcamada completa adicional de elétrons *d*. O gálio, por exemplo, forma o íon Ga^{3+} com configuração [Ar]$3d^{10}$. Os elétrons *d* dos átomos do bloco *p* estão firmemente unidos ao núcleo e, na maior parte dos casos, não podem ser perdidos. Vimos, na Seção 1.18, que o efeito do par inerte implica que os elementos listados na Figura 1.52 ou perdem os elétrons de valência *p* ou todos os elétrons de valência *s* e *p*.

No bloco *d*, as energias dos orbitais $(n-1)d$ ficam abaixo das dos orbitais *ns*. Assim, os elétrons *s* são perdidos em primeiro lugar, seguindo-se um número variável de elétrons $(n-1)d$. Para obter a configuração do íon Fe^{3+}, por exemplo, começamos com a configuração do átomo de Fe, que é [Ar]$3d^64s^2$, e removemos 3 elétrons. Os primeiros dois elétrons removidos são os elétrons 4*s*. O terceiro elétron vem da subcamada 3*d*, dando [Ar]$3d^5$.

EXEMPLO 2.2 Escrever a configuração eletrônica dos cátions

Escreva a configuração eletrônica dos íons In^+ e In^{3+}.

ESTRATÉGIA Determine a configuração do átomo neutro. Remova primeiro os elétrons dos orbitais *p* da camada de valência, depois os do orbital *s*, e por fim, se necessário, elétrons dos orbitais *d* da camada inferior mais próxima, até que o número de elétrons removidos seja igual à carga do íon.

SOLUÇÃO O índio, do Grupo 13/III, tem três elétrons de valência. Ele está no Período 5, então sua camada de valência tem $n = 5$. O índio é precedido pelo gás nobre criptônio, do Período 4, (logo, o caroço de gás nobre do índio é [Kr] e ele tem uma subcamada 4*d* cheia). Sua configuração de estado fundamental é, portanto, [Kr]$4d^{10}5s^25p^1$ (1). Um elétron pode sair do orbital 5*p*, dando In^+ com a configuração [Kr]$4d^{10}5s^2$ (2). Os dois próximos elétrons podem ser perdidos do orbital 5*s*, dando In^{3+} com a configuração [Kr]$4d^{10}$ (3).

TESTE 2.2A Escreva as configurações eletrônicas de (a) o íon cobre(I) e (b) o íon cobre(II).

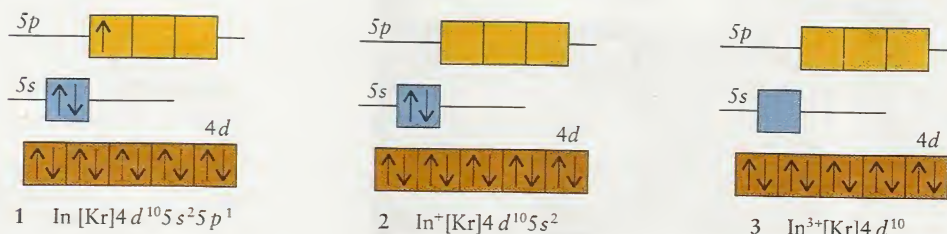
[*Resposta:* (a) [Ar]$3d^{10}$, (b) [Ar]$3d^9$]

TESTE 2.2B Escreva as configurações eletrônicas de (a) íon manganês(II) e (b) íon chumbo(IV).

Os não-metais raramente perdem elétrons em reações químicas porque suas energias de ionização são muito altas. Entretanto, eles podem adquirir elétrons suficientes para completar sua camada de valência e formar o octeto correspondente à configuração do gás nobre posterior ($1s^2$ no caso do íon hidreto, H^-), Fig. 2.8. Eles não ganham mais elétrons porque isso en-

1 In [Kr]$4d^{10}5s^25p^1$

2 In^+[Kr]$4d^{10}5s^2$

3 In^{3+}[Kr]$4d^{10}$

volveria a acomodação de elétrons em uma camada de energia mais alta. Até mesmo completar um octeto pode exigir uma energia considerável. Vimos, por exemplo, na Seção 1.17 que para formar um íon O^{2-} a partir de um átomo de O são necessários 703 $kJ \cdot mol^{-1}$ (veja a Figura 1.49). Um íon O^{2-} livre é instável e existe somente na forma de óxidos, como resultado de sua interação com seus vizinhos com carga positiva.

Para formar íons monoatômicos, adicionamos elétrons suficientes para completar a camada de valência. O nitrogênio, por exemplo, tem cinco elétrons de valência (4), logo, mais três elétrons são necessários para atingir a configuração de um gás nobre, o neônio. Assim, o íon será N^{3-} (5).

FIGURA 2.8 Quando átomos de não-metais adquirem elétrons para formar ânions, eles o fazem até que seja atingida a configuração eletrônica do gás nobre seguinte.

4 N $[He]2s^22p^3$

5 N^{3-} $[He]2s^22p^6$

TESTE 2.3A Prediga a fórmula química e a configuração eletrônica do íon fosfeto
[*Resposta*: P^{3-}, $[Ne]3s^23p^6$]

TESTE 2.3B Prediga a fórmula química e a configuração eletrônica do íon iodeto.

Para predizer a configuração eletrônica de um cátion monoatômico, remova os elétrons mais externos, na ordem np, ns e (n – 1)d. No caso de um ânion monoatômico, adicione elétrons até atingir a configuração do próximo gás nobre. A transferência de elétrons resulta na formação de um octeto de elétrons na camada de valência de cada átomo: os metais adquirem um octeto (ou dublete) pela perda de elétrons, e os não-metais pelo ganho de elétrons.

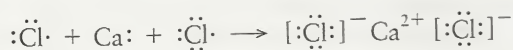
2.4 Símbolos de Lewis

Lewis inventou uma forma simples de mostrar os elétrons de valência quando os átomos formam ligações iônicas. Ele representou cada elétron de valência como um ponto e arranjou-os em torno do símbolo do elemento. Um ponto representa um único elétron em um orbital e um par de pontos representa dois elétrons emparelhados partilhando o orbital. Eis alguns exemplos dos **símbolos de Lewis** para os átomos

H· He: :N· ·O· :Cl· K· Mg:

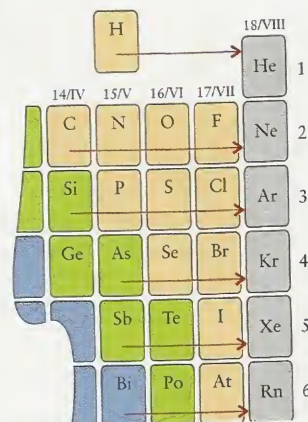
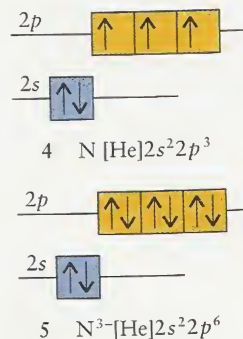
O símbolo de Lewis para o nitrogênio, por exemplo, representa a configuração dos elétrons de valência $2s^22p_x^{\,1}2p_y^{\,1}2p_z^{\,1}$ (veja 4), com dois elétrons emparelhados no orbital 2*s* e três elétrons desemparelhados nos diferentes orbitais 2*p*. O símbolo de Lewis é um resumo visual da configuração dos elétrons de valência de um átomo que permite acompanhar os elétrons quando um íon se forma.

Para deduzir a fórmula de um composto iônico usando os símbolos de Lewis, representamos primeiro o cátion pela remoção de pontos do símbolo do átomo do metal. Depois, representamos o ânion transferindo esses pontos para o símbolo de Lewis do átomo de não-metal, de modo a completar sua camada de valência. Talvez seja necessário ajustar o número de íons de cada tipo para poder acomodar todos os pontos removidos do símbolo do átomo do metal nos símbolos dos átomos do não-metal. Por fim, escrevemos a carga de cada íon como um sobrescrito, na forma usual. Um exemplo simples é a fórmula do cloreto de cálcio:

$$:\!\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + Ca: + :\!\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot \longrightarrow [:\!\ddot{\underset{..}{Cl}}\!:]^{-}\, Ca^{2+}\, [:\!\ddot{\underset{..}{Cl}}\!:]^{-}$$

Muitos átomos de elementos metálicos, como os dos blocos *p* e *d*, podem perder um número variável de elétrons. Eles podem formar compostos diferentes como, no caso do estanho, o óxido de estanho(II), SnO, e o óxido de estanho(IV), SnO_2. A possibilidade de um elemento formar vários íons é chamada de **valência variável**.

As fórmulas dos compostos formados por íons monoatômicos dos elementos dos grupos principais podem ser preditas supondo que os cátions perdem todos os seus elétrons de valência e que os ânions incorporam todos esses elétrons em sua camada de valência, de modo que cada íon passa a ter um octeto de elétrons ou um dublete, no caso de H, Li e Be. Os átomos de muitos metais dos blocos d e p podem apresentar valência variável.

LIGAÇÕES COVALENTES

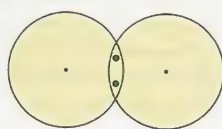
Como os não-metais não formam cátions monoatômicos, a natureza das ligações entre átomos de não-metais desconcertou os cientistas até 1916, quando Lewis encontrou uma explicação.

Com intuição brilhante, e antes do desenvolvimento da mecânica quântica ou do conceito de orbitais, Lewis propôs que *uma **ligação covalente** é um par de elétrons compartilhados por dois átomos.* O restante deste capítulo e o próximo desenvolvem a visão de Lewis da ligação covalente. Neste capítulo, examinamos os tipos, números e propriedades das ligações que podem ser formadas pelo partilhamento de pares de elétrons. No Capítulo 3, voltaremos ao conceito de Lewis para ver como entendê-lo em termos de orbitais.

2.5 Natureza da Ligação Covalente

Se pedissem que você produzisse, em temperatura normal, uma amostra de átomos livres de um elemento, sua única escolha seria um elemento do Grupo 18/VIII, um dos gases nobres. Os demais teriam seus átomos ligados de alguma maneira. Os átomos de todos os elementos metálicos são mantidos no estado sólido ou líquido por ligações metálicas, que examinaremos na Seção 5.14. Os elementos não-metálicos existem como moléculas, como, por exemplo, as espécies diatômicas H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2 e I_2, e as espécies poliatômicas P_4 e S_8. Os elementos próximos da fronteira entre os metais e os não-metais podem formar sólidos com uma rede extensa de átomos, como o silício cristalino e as formas de carbono grafita e diamante. As ligações covalentes são também importantes na formação de compostos. Existem incalculáveis exemplos de compostos diatômicos, poliatômicos e de rede estendida entre diferentes elementos não-metálicos, incluindo os milhões de compostos orgânicos.

6 Par de elétrons compartilhado

Para explicar a ligação entre dois átomos de não-metais, a proposta de Lewis é que um par de elétrons é compartilhado pelos dois átomos, isto é, os elétrons interagem com os dois núcleos (6). Em outras palavras, os dois átomos ficam juntos porque ocorre interação coulômbica entre os dois elétrons e os núcleos. Nenhum dos átomos perde totalmente um elétron e, portanto, nenhum átomo precisa receber a totalidade da energia de ionização.

Os elementos não-metálicos compartilham elétrons para formar ligações covalentes entre si.

2.6 Estruturas de Lewis

Quando uma ligação iônica se forma, um átomo perde elétrons e outro os recebe até que ambos os átomos atinjam a configuração de um gás nobre – um dublete para os elementos vizinhos do hélio e um octeto para os demais. A mesma idéia pode ser estendida às ligações covalentes. Entretanto, quando uma ligação covalente se forma, os átomos *compartilham* elétrons até atingir a configuração de um gás nobre. Lewis chamou este princípio de **regra do octeto**: *na formação de uma ligação covalente, os átomos tendem a completar seus octetos pelo compartilhamento de elétrons.* O nitrogênio, por exemplo, (:N̈·), tem cinco elétrons de valência e utiliza mais três para completar o octeto. O cloro (:C̤̈l·) tem sete elétrons de valência e usa mais um para completar o octeto. O argônio (:Ä̤r:) já tem um octeto completo e não compartilha elétrons. O hidrogênio (H·) utiliza mais um elétron para chegar ao dublete do hélio. Como o hidrogênio completa o dublete pelo compartilhamento de um par de elétrons, dizemos que ele tem "valência" igual a 1 em todos os seus compostos. Em geral, a **valência** de um átomo é igual ao número de ligações que ele pode formar.

Podemos usar os símbolos de Lewis, que vimos acima, para descrever ligações covalentes com uma linha (–) para representar o par de elétrons compartilhado. Assim, a molécula de hidrogênio, formada por dois átomos de hidrogênio H· é representada pelo símbolo H–H. Um átomo de flúor tem sete elétrons de valência e utiliza mais um para completar o octeto. Isto pode acontecer pelo compartilhamento de um elétron fornecido por outro átomo como, por exemplo, um outro átomo de flúor:

:F̤̈· + ·F̤̈: ⟶ (:F̤̈(:)F̤̈:), ou :F̤̈–F̤̈:

Os círculos foram desenhados em torno de cada átomo de F para mostrar que cada um adquire um octeto pelo compartilhamento de um par. A valência do flúor é, então, igual a um, como a do hidrogênio.

A molécula de flúor possui **pares isolados** de elétrons, isto é, pares de elétrons de valência que não participam diretamente das ligações. Os três pares isolados de cada átomo de flúor li-

gado repelem-se, e essa repulsão é quase suficiente para compensar a atração favorável do par ligante que mantém a molécula de F_2 unida. Essa repulsão é uma das razões da alta reatividade do gás flúor: a ligação entre os átomos das moléculas de F_2 são muito fracas. Dentre as moléculas diatômicas comuns, somente o H_2 não tem pares isolados.

A **estrutura de Lewis** de uma molécula representa os átomos por seus símbolos químicos, as ligações covalentes por linhas e os pares isolados por pares de pontos. Assim, a estrutura de Lewis do HF é H–F̤⁚. Veremos que as estruturas de Lewis ajudam muito no entendimento das propriedades das moléculas, incluindo suas formas e suas possíveis reações.

É necessário, às vezes, escrever uma estrutura de Lewis no final de uma sentença ou parágrafo: tenha cuidado para não confundir elétrons com pontos finais e vírgulas!

TESTE 2.4A Escreva a estrutura de Lewis do composto "inter-halogênio" monofluoreto de cloro, ClF, e determine quantos pares isolados cada átomo tem no composto.

[*Resposta*: :C̤̈l–F̤̈:; três pares em cada átomo]

TESTE 2.4B Escreva a estrutura de Lewis do composto HBr e determine quantos pares isolados cada átomo tem no composto.

Os átomos de não-metais compartilham elétrons até que cada um deles complete o octeto (ou dublete). Uma estrutura de Lewis mostra o arranjo dos elétrons como linhas (pares ligados) e pontos (pares isolados).

2.7 Estruturas de Lewis de Espécies Poliatômicas

Cada átomo em uma molécula poliatômica completa seu octeto (ou dublete, no caso do hidrogênio) pelo compartilhamento de pares de elétrons com seus vizinhos mais próximos. Cada par compartilhado corresponde a uma ligação covalente e é representado por uma linha entre os dois átomos. A estrutura de Lewis não retrata a forma da molécula: ela simplesmente indica que átomos se ligam e quais têm pares isolados.

Vamos escrever a estrutura de Lewis da molécula orgânica mais simples, o hidrocarboneto metano, CH_4. Comecemos por contar os elétrons de valência disponíveis de todos os átomos na molécula. No caso do metano, os símbolos de Lewis dos átomos são

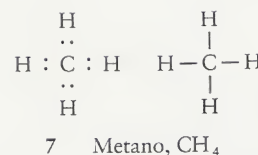
·Ċ̣·   H·   H·   H·   H·

logo, existem oito elétrons de valência. O próximo passo é arranjar os pontos, representando os elétrons de forma a que o átomo de C tenha um octeto e, cada átomo de H, um dublete. Desenhamos esse arranjo à esquerda, em (7). A estrutura de Lewis do metano está à direita, em (7). Como o carbono forma quatro ligações com outros átomos, dizemos que o carbono é *tetravalente*, isto é, tem valência 4. Enfatizamos, novamente, que a estrutura de Lewis não mostra a forma da molécula, somente o padrão das ligações. No Capítulo 3, veremos que o arranjo tridimensional da molécula de metano corresponde a um tetraedro regular.

```
    H              H
    ··             |
H : C : H      H — C — H
    ··             |
    H              H
```

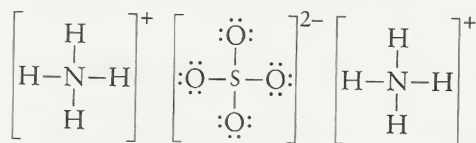
7 Metano, CH_4

Um par de elétrons emparelhado é chamado de **ligação simples**. Dois átomos, entretanto, podem compartilhar dois ou três pares de elétrons. Quando dois pares de elétrons são compartilhados entre dois átomos, tem-se uma **ligação dupla**. Três pares de elétrons compartilhados formam uma **ligação tripla**. Uma ligação dupla, como C::O , é escrita C=O , em uma estrutura de Lewis. De modo semelhante, uma ligação tripla, como C:::C , é escrita C≡C. As ligações duplas e triplas são coletivamente chamadas de **ligações múltiplas**. Como no caso das ligações simples, cada linha representa um par de elétrons. Assim, uma ligação dupla envolve um total de quatro elétrons e, uma ligação tripla, seis elétrons. A **ordem de ligação** é o número de ligações que une um par específico de átomos. Logo, a ordem de ligação em H_2 é 1, no grupo C=O é 2, e em C≡C, como no etino, é 3.

Para escrever uma estrutura de Lewis, é necessário saber que átomos estão ligados entre si na molécula. Um átomo "terminal" liga-se a somente um átomo. Os H do metano são um exemplo. Um átomo "central" é um átomo que se liga a pelo menos dois outros. Dois exemplos de átomos centrais são o átomo O da molécula da água, H_2O, e o átomo C do metano, CH_4 A estrutura geral da molécula e a identidade do átomo central é conhecida com freqüência de antemão, mas, se houver dúvida, uma boa regra é *escolher como átomo central o elemento com a mais baixa energia de ionização*. Este arranjo freqüentemente conduz ao mínimo de energia, porque um átomo central compartilha mais elétrons do que um átomo terminal. Os átomos com maiores energias de ionização são mais relutantes em compartilhar e mais propensos a manter seus elétrons como pares isolados. Exceto nos compostos estranhos, chamados de boranos (Seção 14.14), o hidrogênio nunca é central, porque ele só pode formar uma ligação.

Quando examinarmos, na Seção 2.13, o conceito de eletronegatividade, veremos que outra forma de expressar essa regra é dizer que o átomo central é usualmente o elemento que tem a menor eletronegatividade.

Uma outra boa regra para predizer a estrutura de uma molécula é *arranjar os átomos simetricamente em torno do átomo central*. Por exemplo, SO_2 é OSO, não SOO. Uma exceção comum a essa regra é o monóxido de dinitrogênio, N_2O (óxido nitroso), que tem o arranjo assimétrico NNO. Outra pista é que, em fórmulas químicas simples, o átomo central é freqüentemente escrito primeiro, seguindo-se os átomos a ele ligados. Por exemplo, no composto cuja fórmula química é OF_2, o arranjo dos átomos é FOF e não OFF; e, no SF_6, o átomo S está rodeado por seis átomos F. A água, H_2O, e o sulfeto de hidrogênio, H_2S, são duas exceções porque eles são HOH e HSH, respectivamente. Se o composto é um oxoácido, os átomos de hidrogênio ácidos ligam-se aos átomos de oxigênio, que, por sua vez, ligam-se ao átomo central. Assim, o ácido sulfúrico, H_2SO_4, tem a estrutura $(HO)_2SO_2$ e o ácido hipocloroso, HClO, tem a estrutura HOCl.

Os íons poliatômicos, como o íon amônio, NH_4^+, ou o íon sulfato, SO_4^{2-}, são mantidos juntos por ligações covalentes. Usaremos o mesmo procedimento geral para determinar a estrutura de Lewis de íons poliatômicos. Começamos por contar os pontos disponíveis para as ligações e os pares isolados, depois, arranjamos os átomos na ordem apropriada e, então, escrevemos a estrutura de Lewis. No caso dos oxoânions, normalmente (exceto para H) o átomo escrito primeiro na fórmula química é o átomo central. Em SO_4^{2-}, por exemplo, o átomo S está rodeado por quatro átomos O. Cada átomo contribui com um número de pontos (elétrons) igual ao número de elétrons de sua camada de valência, mas é preciso ajustar o número total de pontos para representar a carga total. No caso de um cátion, subtraímos um ponto para cada carga positiva. No caso de um ânion, adicionamos um ponto para cada carga negativa. O cátion e o ânion têm de ser tratados separadamente porque eles são íons separados, isto é, não se ligam por pares compartilhados. A estrutura de Lewis do sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, por exemplo, é escrita como três íons entre colchetes (8).

```
 [   H   ]+  [   :Ö:   ]2-  [   H   ]+
 [   |   ]   [    |    ]    [   |   ]
 [ H-N-H ]   [ :Ö-S-Ö: ]    [ H-N-H ]
 [   |   ]   [    |    ]    [   |   ]
 [   H   ]   [   :Ö:   ]    [   H   ]
```

8 Sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$

EXEMPLO 2.3 Amostra de exercício: Escrever a estrutura de Lewis de uma molécula ou de um íon

Escreva a estrutura de Lewis de (a) água, H_2O, (b) metanal, H_2CO, e (c) íon clorito, ClO_2^-. Use as regras no Toolbox 2.1; note que devemos adicionar um elétron para a carga negativa de ClO_2^-.

SOLUÇÃO

	H_2O	H_2CO	ClO_2^-
Etapa 1 Conte os elétrons de valência.	1 + 1 + 6 = 8	1 + 1 + 4 + 6 = 12	7 + 6 + 6 + 1 = 20
Conte os pares de elétron.	4	6	10

CAIXA DE FERRAMENTAS 2.1

COMO ESCREVER AS ESTRUTURAS DE LEWIS DE ESPÉCIES POLIATÔMICAS

BASE CONCEITUAL

Procuramos maneiras de usar todos os elétrons de valência para completar os octetos (ou dubletes).

PROCEDIMENTO

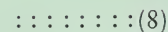
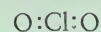
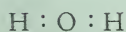
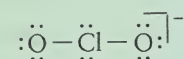
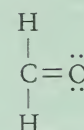
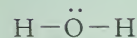
Etapa 1 Conte o número de elétrons de valência em cada átomo. No caso de íons, ajuste o número de elétrons para levar em conta a carga. Divida o número total de elétrons da molécula por 2 para obter o número de pares de elétrons.

Etapa 2 Escreva os arranjos mais prováveis dos átomos usando padrões comuns e as regras dadas no texto.

Etapa 3 Coloque um par de elétrons entre cada par de átomos ligados.

Etapa 4 Complete o octeto (ou dublete, no caso de H) de cada átomo colocando os pares de elétrons remanescentes em torno dos átomos. Se não existirem pares de elétrons suficientes, forme ligações múltiplas.

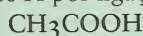
Etapa 5 Represente cada par de elétrons ligados por uma linha. Para conferir a validade de uma estrutura de Lewis, observe se cada átomo tem um octeto ou um dublete.

Este procedimento é mostrado nos Exemplos 2.3 e 2.4.

Etapa 2 Arranje os átomos.	H O H	H C O H	O Cl O
Etapa 3 Localize os pares de elétrons de ligação.	H : O : H	H C : O H	O:Cl:O
	: :(2)	: : :(3)	: : : : : : : :(8)
Identifique os pares de elétrons ainda não localizados. Etapa 4 Complete os octetos.	H : Ö : H	H C :: Ö H	:Ö:Cl:Ö:
Etapa 5 Desenhe as ligações.	H—Ö—H	H | C=Ö | H	[:Ö—Cl—Ö:]$^-$

TESTE 2.5A Escreva a estrutura de Lewis do íon cianato, CNO^- (o átomo C está no centro).
[*Resposta*: [N=C=O]$^-$]

TESTE 2.5B Escreva a estrutura de Lewis de NH_3

EXEMPLO 2.4 Amostra de exercício: Escrever as estruturas de Lewis de moléculas com mais de um átomo "central"

Escreva a estrutura de Lewis do ácido acético, CH_3COOH, o ácido carboxílico do vinagre, que se forma quando o etanol do vinho se oxida. No grupo $-COOH$, os dois átomos O estão ligados ao mesmo átomo C e um deles está ligado ao átomo final H.

SOLUÇÃO Os dois átomos de carbono estão ligados um ao outro. A molécula do ácido acético sugere que ela é formada por dois grupos com os átomos centrais C ligados, um grupo CH_3- e um grupo $-COOH$. Por analogia com o metano, podemos adiantar que o grupo $-CH_3$ é formado por um átomo C preso a três átomos H por ligações simples.

Etapa 1 Conte os elétrons de valência.	CH3COOH 4 + (3 × 1) + 4 + 6+ 6+ 1= 24
Conte os pares de elétrons.	12
Etapa 2 Arranje os átomos (os átomos ligados são indicados pelos retângulos).	H O H C C H O H
Etapa 3 Localize os pares de elétrons de ligação.	H O H : C : C H O : H
Identifique os pares de elétrons ainda não localizados.	: : : : :(5 pares)
Etapa 4 Complete os octetos.	H :O: H : C : C H :Ö : H
Etapa 5 Desenhe as ligações.	H :O: | || H—C—C | | H :Ö—H

```
      :O:
       ||
   ..      ..
H—N—C—N—H
   |        |
   H        H
```

9 Uréia, $(NH_2)_2CO$

TESTE 2.6A Escreva uma estrutura de Lewis para a molécula de uréia, $(NH_2)_2CO$.

[Resposta: Veja (9).]

TESTE 2.6B Escreva uma estrutura de Lewis para a hidrazina, H_2NNH_2.

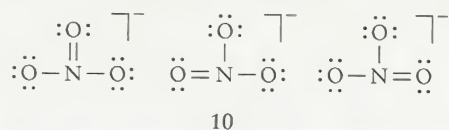
Obtém-se a estrutura de Lewis de espécies poliatômicas usando-se todos os elétrons de valência para completar os octetos (ou dubletes) dos átomos presentes, de modo a formar ligações simples ou múltiplas e a deixar alguns elétrons como pares isolados.

2.8 Ressonância

Algumas moléculas têm estruturas que não podem ser expressas corretamente por uma única estrutura de Lewis. Vejamos, por exemplo, o íon nitrato, NO_3^-, que é usado, na forma de nitrato de potássio, em fogos de artifício e em fertilizantes. As três estruturas de Lewis mostradas em (**10**) diferem somente na posição da ligação dupla. Elas são igualmente válidas e têm exatamente a mesma energia. Se uma delas fosse correta e as outras não, deveríamos esperar duas ligações simples, mais longas, e uma ligação dupla, mais curta, porque uma ligação dupla entre dois átomos é mais curta do que uma ligação simples entre os mesmos tipos de átomos. Entretanto, a evidência experimental é que as ligações do íon nitrato são todas iguais. A distância é 124 pm, o que as torna mais longas do que uma ligação dupla N=O típica (120 pm), porém mais curtas do que uma ligação simples N − O típica (140 pm). A ordem de ligação no íon nitrato está entre 1 (uma ligação simples) e 2 (uma ligação dupla).

Discutiremos mais adiante o conceito de comprimento de ligação, a distância entre os centros de dois átomos ligados (Seção 2.17).

```
   :O:  ⌉⁻       :Ö:  ⌉⁻       :Ö:  ⌉⁻
    ||             |             |
:Ö—N—Ö:       Ö=N—Ö:       :Ö—N=Ö
```

10

Como as três ligações são idênticas, um modelo melhor para o íon nitrato é uma *fusão* das três estruturas de Lewis, com cada ligação tendo propriedades intermediárias entre uma simples e uma dupla. Essa fusão de estruturas é chamada de **ressonância** e é indicada em (**11**) por setas de duas pontas. A estrutura resultante da fusão é um **híbrido de ressonância** das estruturas de Lewis que contribuem. A molécula não oscila entre as três estruturas de Lewis diferentes: um híbrido de ressonância é uma fusão de estruturas, da mesma forma que uma mula é uma fusão entre um cavalo e um burro e não uma criatura que se alterna entre os dois.

```
   :O:  ⌉⁻           :Ö:  ⌉⁻           :Ö:  ⌉⁻
    ||        ⟷        |        ⟷        |
:Ö—N—Ö:           Ö=N—Ö:           :Ö—N=Ö
```

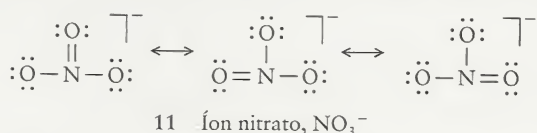
11 Íon nitrato, NO_3^-

Os elétrons que podem ocupar posições diferentes nas estruturas de ressonância são chamados de **elétrons deslocalizados**. A deslocalização significa que o par de elétrons compartilhado distribui-se por diversos pares de átomos e não pode ser relacionado a apenas um par de átomos.

FIGURA 2.9 Quando o bromo dissolvido em um solvente (o líquido marrom) é misturado com um alqueno (o líquido incolor), os átomos de bromo adicionam-se à ligação dupla das moléculas, resultando em um produto incolor.

EXEMPLO 2.5 Escrever uma estrutura de ressonância

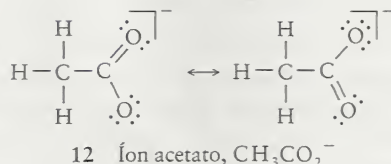
O ozônio da estratosfera, O_3, tem uma contribuição importante para a vida na Terra porque ele absorve a radiação ultravioleta prejudicial do Sol. Sugira duas estruturas de Lewis que contribuam para a estrutura de ressonância da molécula O_3. Os dados experimentais mostram que as duas ligações têm o mesmo comprimento.

ESTRATÉGIA Escreva uma estrutura de Lewis para a molécula, usando o método descrito na Caixa de Ferramentas 2.1. Verifique se existe outra estrutura equivalente que resulte da troca entre uma ligação simples e uma ligação dupla ou tripla. Escreva a estrutura real como um híbrido de ressonância dessas estruturas de Lewis.

SOLUÇÃO O oxigênio é um membro do Grupo 16/VI, logo cada átomo tem seis elétrons de valência. O número total de elétrons de valência na molécula é 3 × 6 = 18. Uma das estruturas de Lewis é :Ö—Ö=Ö. Trocando as posições das ligações, temos Ö=Ö—Ö:. A estrutura final é o seguinte híbrido de ressonância:

:Ö—Ö=Ö ⟷ Ö=Ö—Ö:

TESTE 2.7A Escreva as estruturas de Lewis que contribuem para o híbrido de ressonância do íon acetato, $CH_3CO_2^-$. A estrutura do CH_3COOH está no Exemplo 2.4.

[*Resposta*: Veja (12).]

12 Íon acetato, $CH_3CO_2^-$

TESTE 2.7B Escreva as estruturas de Lewis que contribuem para o híbrido de ressonância do íon nitrito, NO_2^-.

13 Estrutura de Kekulé

O benzeno, C_6H_6, é outra substância cuja molécula é melhor descrita por um híbrido de ressonância. Ela é um anel hexagonal de seis átomos de carbono, com um átomo de hidrogênio ligado a cada um. Uma das estruturas de Lewis que contribui para o híbrido de ressonância, mostrada em (13), é conhecida como **estrutura de Kekulé**. A estrutura é normalmente escrita com uma estrutura de linhas (veja a Seção C), um hexágono com linhas simples e duplas alternadas (14).

O químico alemão Friedrich Kekulé foi o primeiro a propor (em 1865) que o benzeno tem uma estrutura cíclica com ligações simples e duplas alternadas.

A dificuldade com uma única estrutura de Kekulé é que ela não explica todas as evidências experimentais:

- *Reatividade* O benzeno não sofre as reações típicas de compostos com ligações duplas.

Por exemplo, quando uma solução de bromo, marrom-avermelhado, é misturada com um alqueno como o 1-hexeno, $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_3$, a cor do bromo desaparece porque as moléculas de Br_2 atacam as ligações duplas para produzir $CH_2Br{-}CHBrCH_2CH_2CH_2CH_3$ (Fig. 2.9). O benzeno, entretanto, não descora o bromo.

14 Estrutura de Kekulé, fórmula em bastão

- *Comprimento de ligação* Todas as ligações carbono-carbono têm o mesmo comprimento.

A estrutura de Kekulé sugere que o benzeno deveria ter dois comprimentos de ligação diferentes: três ligações simples mais longas (154 pm) e três ligações duplas mais curtas (134 pm). Na verdade, as ligações têm, experimentalmente, o mesmo comprimento, intermediário entre as duas (139 pm).

15 Dicloro-benzeno, $C_6H_4Cl_2$

- *Evidência estrutural* Só existe um dicloro-benzeno no qual os dois átomos de cloro estão ligados a carbonos adjacentes.

Se a estrutura de Kekulé estivesse correta, deveriam existir dois dicloro-benzenos distintos com os átomos de cloro ligados a carbonos adjacentes (15), uma com os átomos de carbono unidos por uma ligação simples e uma com os átomos de carbono unidos por uma ligação dupla. Porém, só se conhece um dicloro-benzeno.

16 Estrutura de ressonância do benzeno

Podemos usar o conceito de ressonância para explicar essas características da molécula do benzeno. Existem *duas* estruturas de Kekulé, exatamente com a mesma energia, que só diferem na posição das ligações duplas. Como resultado da ressonância entre as duas estruturas (16), os elétrons partilhados nas ligações duplas C = C estão deslocalizados por toda a molécula, dando assim a cada ligação um comprimento intermediário entre o de uma ligação simples e o de uma ligação dupla. A ressonância torna idênticas as seis ligações C − C. Esta equivalência está implícita na representação do híbrido de ressonância com um círculo (17). Podemos ver em (18) por que existe somente um dicloro-benzeno com os átomos de Cl em átomos de C adjacentes.

17 Benzeno, C_6H_6

Outros arranjos podem ser desenhados, mas eles diferem somente pela rotação da molécula.

Uma conseqüência importante da ressonância é que ela estabiliza a molécula pelo abaixamento da energia total. Esta estabilização torna o benzeno menos reativo do que o esperado para uma molécula com três ligações duplas carbono-carbono. A ressonância provoca o abaixamento máximo da energia quando as estruturas que contribuem têm energias iguais, como no caso das duas estruturas de Kekulé do benzeno. Entretanto, em geral, uma molécula é uma fusão de todas as estruturas de Lewis razoáveis, incluindo as que têm energias diferentes. Nesses casos, as estruturas de menor energia contribuem mais fortemente para a estrutura final.

A estabilização por ressonância é um efeito quantomecânico que será discutido mais adiante, na Seção 3.13.

A ressonância ocorre somente entre estruturas que têm o mesmo arranjo de átomos. Por exemplo, embora pudessemos escrever duas estruturas hipotéticas para a molécula de óxido de dinitrogênio, NNO e NON, não existe ressonância entre elas, porque os átomos estão em arranjos diferentes.

18 1,2-Dicloro-benzeno, $C_6H_4Cl_2$

A ressonância é uma fusão de estruturas que têm o mesmo arranjo de átomos e arranjos diferentes de elétrons. Ela distribui o caráter de ligação múltipla sobre uma molécula e diminui sua energia.

2.9 Carga Formal

As estruturas de Lewis diferentes, em geral, não contribuem igualmente para o híbrido de ressonância. É possível decidir que estruturas contribuem mais efetivamente pela comparação do número de elétrons de valência distribuídos por cada átomo da estrutura com o número de elétrons do átomo livre. Quanto menor for essa diferença, maior é a contribuição da estrutura para o híbrido de ressonância.

A **carga formal** de um átomo em uma dada estrutura de Lewis é a carga que ele teria se as ligações fossem perfeitamente covalentes e o átomo tivesse exatamente a metade dos elétrons compartilhados das ligações. Em outras palavras, a carga formal leva em consideração o número de elétrons que um átomo "possui" na molécula. Ele "possui" todos os seus pares de elétrons isolados e metade de cada par compartilhado. A diferença entre esse número e o número de elétrons de valência do átomo livre é a carga formal:

$$\text{Carga formal} = V - \left(L + \tfrac{1}{2}S\right) \qquad (4)^*$$

em que V é o número de elétrons de valência do átomo livre, L é o número de elétrons presentes nos pares isolados e S é o número de elétrons compartilhados. Se o átomo tem mais elétrons na molécula do que quando é um átomo neutro e livre, então o átomo tem carga formal negativa, como um ânion monoatômico. Se a atribuição de elétrons deixa o átomo com menos elétrons do que quando ele está livre, então o átomo tem carga formal positiva, como se ele fosse um cátion monoatômico. A carga formal pode ser utilizada para predizer o arranjo mais favorável dos átomos em uma molécula. Uma estrutura de Lewis representa, tipicamente, o arranjo de menor energia dos átomos e elétrons quando a carga formal de cada átomo está mais próxima de zero. Uma carga formal baixa indica que um átomo sofreu a menor redistribuição de elétrons possível em relação ao átomo livre. Assim, a regra da carga formal sugere que a estrutura OCO é mais provável para o dióxido de carbono do que COO, como em (19). Ela também sugere que a estrutura NNO é mais provável para o monóxido de dinitrogênio do que NON, como em (20).

0 0 0 — O=C=O   0 +2 −2 — O=O=C

19

−1 +1 0 — N=N=O   −1 +2 −1 — N=O=N

20

EXEMPLO 2.6 Amostra de exercício: Verificar se uma estrutura é razoável

Um teste para a presença de íons ferro(III) em solução é a adição de tiocianato de potássio, KSCN, com formação de um composto que contém ferro e íon tiocianato, de cor vermelho-sangue. Escreva três estruturas de Lewis com arranjos atômicos diferentes para o íon tiocia-

CAIXA DE FERRAMENTAS 2.2

COMO ASSINALAR CARGAS FORMAIS

BASE CONCEITUAL

Para assinalar uma carga formal, determinamos o número de elétrons de valência que "pertencem" a um átomo da molécula e comparamos o resultado com o de um átomo livre. Um átomo possui um elétron de cada par das ligações que forma e todos os seus pares de elétrons isolados.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Encontre o número de elétrons de valência (V) de cada átomo livre, localizando o número de seu grupo na Tabela Periódica.

Etapa 2 Desenhe as estruturas de Lewis, mostrando cada par de elétrons como pontos (não como linhas).

Etapa 3 Para cada átomo ligado, conte cada elétron que está como par isolado e adicione um elétron de cada uma das ligações que ele forma.

Etapa 4 Para cada átomo ligado, subtraia de V o número total de elétrons que ele "possui".

Cada átomo equivalente (o mesmo elemento, o mesmo número de ligações e pares isolados) tem a mesma carga formal. Para verificar as cargas formais calculadas, observe se sua soma é igual à carga total da molécula ou íon. Para uma molécula eletricamente neutra, a soma das cargas formais é zero.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 2.6.

nato e selecione a estrutura mais plausível, identificando a estrutura com cargas formais mais próximas de zero. Para simplificar, utilize somente estruturas com ligações duplas entre os átomos.

SOLUÇÃO Para calcular as cargas formais das estruturas de Lewis que correspondem aos três arranjos possíveis dos átomo, montamos a seguinte tabela:

	1. NCS^-	2. CNS^-	3. CSN^-
Etapa 1 Conte os elétrons de valência, V.	C: 4, N: 5, S: 6 Carga = − 1	C: 4, N: 5, S: 6 Carga = − 1	C: 4, N: 5, S: 6 Carga = − 1
Etapa 2 Desenhe as estruturas de Lewis.	N=C=S	C=N=S	C=S=N
Etapa 3 Atribua os elétrons aos átomos $L + \frac{1}{2}S$.	6 4 6 N=C=S	6 4 6 C=N=S	6 4 6 C=S=N
Etapa 4 Encontre a carga formal $V - \left(L + \frac{1}{2}S\right)$.	−1 0 0 N=C=S	−2 +1 0 C=N=S	−2 +2 −1 C=S=N

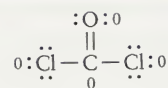
Na estrutura 1, as cargas formais dos átomos são próximas de zero. Esta estrutura é, portanto, a mais provável. A mesma conclusão é obtida quando levamos em conta ressonâncias como em N≡C−S.

TESTE 2.8A Sugira uma estrutura plausível para o gás venenoso fosgênio, $COCl_2$. Escreva a estrutura de Lewis e as cargas formais.

[*Resposta*: Ver (21).]

:O: 0
||
0 :Cl−C−Cl: 0
0

21 Fosgênio, $COCl_2$

TESTE 2.8B Sugira uma estrutura plausível para a molécula do difluoreto de oxigênio. Escreva a estrutura de Lewis e as cargas formais.

A carga formal exagera o caráter covalente das ligações quando supõe que todos os elétrons são compartilhados igualmente. De forma recíproca, o número de oxidação (Seções D e K) exagera o caráter iônico das ligações. Ele representa os átomos como íons e todos os elétrons de uma ligação são atribuídos ao átomo mais eletronegativo. Por isso, embora a carga formal de C em CO_2 seja zero, seu número de oxidação é +4, porque todos os elétrons das ligações são atribuídos aos átomos de oxigênio. As cargas formais dependem da estrutura de Lewis que escrevemos e os números de oxidação, não.

A carga formal dá uma indicação da extensão da perda ou ganho de elétrons por um átomo no processo da formação da ligação covalente. As estruturas com as menores cargas formais são as que têm provavelmente as menores energias.

EXCEÇÕES DA REGRA DO OCTETO

A regra do octeto explica as valências dos elementos e as estruturas de muitos compostos. Carbono, nitrogênio e flúor obedecem rigorosamente à regra do octeto, desde que existam elétrons disponíveis em número suficiente. Entretanto, átomos como fósforo, enxofre, cloro e outros não-metais do Período 3 e seguintes podem acomodar mais de oito elétrons na camada de valência. Veremos, nesta seção, como reconhecer as exceções da regra do octeto.

2.10 Radicais e Birradicais

Algumas espécies têm número ímpar de elétrons de valência, o que significa que pelo menos um de seus átomos não pode ter um octeto. As espécies que têm elétrons com spins não-emparelhados são chamadas de **radicais**. Eles são, em geral, muito reativos. Um exemplo é o radical metila, $\cdot CH_3$, que é tão reativo que não pode ser armazenado. Ele ocorre na chama durante a queima de hidrocarbonetos combustíveis. O elétron isolado é indicado por um ponto no átomo C de $\cdot CH_3$.

Um termo antigo para radicais, mas ainda muito usado, é *radicais livres*.

Os radicais têm importância crucial para as reações químicas que ocorrem na atmosfera superior, onde eles contribuem para a formação e decomposição do ozônio. Os radicais têm também um papel na nossa vida diária, muitas vezes negativo. Eles são responsáveis pelo ranço da comida e pela degradação de plásticos sob a luz solar. Os danos causados pelos radicais podem ser retardados por um aditivo chamado de **antioxidante**, que reage rapidamente contra

O papel dos radicais no desaparecimento do ozônio estratosférico será desenvolvido no Quadro 13.3.

$$\cdot\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}\cdot$$

22 Um birradical

os radicais antes que eles possam agir. Acredita-se que o envelhecimento humano é devido parcialmente à ação de radicais e que antioxidantes, como as vitaminas C e E, podem retardar o processo (veja o Quadro 2.1).

Um **birradical** é uma molécula com *dois* elétrons desemparelhados. Os elétrons desemparelhados encontram-se, usualmente, em átomos diferentes, como em (22). Nesse birradical, um elétron desemparelhado está em um átomo de carbono da cadeia e o segundo está em outro átomo de carbono muitas ligações depois. Em alguns casos, entretanto, ambos os elétrons estão no mesmo átomo. Um dos exemplos mais importantes é o átomo de oxigênio. Sua configuração eletrônica é $[He]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ e seu símbolo de Lewis é $\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot$. O átomo O tem dois elétrons desemparelhados, logo pode ser considerado um caso especial de birradical.

Em um "verdadeiro" birradical, a orientação relativa dos spins dos dois elétrons é arbitrária. No dioxigênio, os spins são paralelos.

Embora não seja tão óbvio pelo exame da estrutura de Lewis, a molécula de oxigênio, O_2, também é um birradical! De fato, o resultado de experimentos mostrou que a estrutura de Lewis mais plausível, $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$, dá uma falsa impressão do arranjo de elétrons. No oxigênio molecular, dois dos elétrons que a estrutura de Lewis mostra como responsáveis pelas ligações não estão emparelhados. A molécula é, na verdade, um birradical com um elétron desemparelhado

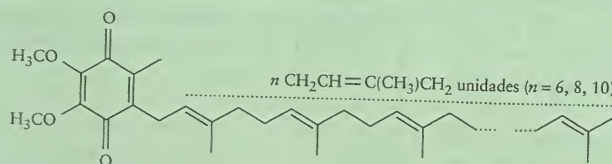
QUADRO 2.1 O Que Isso Tem a Ver Com... Estar Vivo?

Autopreservação Química

Em praticamente qualquer farmácia, supermercado ou loja de suplementos alimentares, pode-se encontrar frascos de antioxidantes e produtos naturais antioxidantes, como óleo de peixes, folhas de *Gingko biloba* ou de trigo. Estes suplementos alimentares são utilizados para ajudar a controlar a população de radicais do corpo humano e reduzir a velocidade do envelhecimento e aparecimento de doenças degenerativas, como ataque cardíaco e câncer.

Os radicais ocorrem naturalmente no corpo; em parte, como um subproduto do metabolismo. Eles têm funções importantes, mas podem causar problemas se não forem eliminados quando não mais necessários. Eles contêm, com freqüência, átomos de oxigênio e oxidam as moléculas de *lipídeos* (gorduras) que formam as membranas celulares e outros tecidos vitais. Essas oxidações mudam a estrutura das moléculas de lipídeos e, em conseqüência, afetam as funções das membranas. As membranas celulares alteradas não conseguem proteger efetivamente as células contra doenças, e as células do coração e dos nervos podem perder sua função. Existem evidências de que o processo de envelhecimento é acelerado pelos radicais. Quando os ácidos nucléicos, como o DNA e o RNA, são atacados pelos radicais, eles não podem se replicar corretamente, uma alteração que produz células defeituosas com funções diminuídas e menor capacidade de autoproteção contra os cânceres.

O organismo mantém uma rede de antioxidantes, vitaminas A, C e E, enzimas antioxidantes e um grupo de compostos relacionados, chamados de coenzima Q, para os quais uma fórmula geral é dada abaixo. E *n* é o número de vezes que um grupo em particular é repetido. Ele pode ser 6, 8 ou 10. Os *antioxidantes* são moléculas que são facilmente oxidadas e que, portanto, reagem com os radicais antes que eles possam reagir com outros compostos do organismo. Muitos alimentos comuns, como vegetais verdes, suco de laranja e chocolate contêm antioxidantes. O mesmo acontece com o café e o chá.

O
H_3CO
H_3CO
O
n $CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2$ unidades (n = 6, 8, 10)

Estrutura molecular da coenzima Q, um antioxidante usado pelo corpo para controlar o nível de radicais.

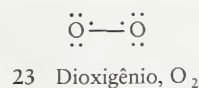
Folhas da árvore *Gingko biloba*, de origem chinesa. Extratos dessas folhas têm, aparentemente, propriedades antioxidantes. Alguns acreditam também que os extratos melhoram a capacidade de pensar, devido ao aumento do fluxo de oxigênio para o cérebro.

Condições ambientais agressivas, como luz ultravioleta, ozônio no ar que respiramos, má-nutrição e fumaça de cigarros podem causar estresse oxidativo, uma condição em que a concentração de radicais fica tão alta que os antioxidantes naturais do organismo não podem mais nos proteger. O envelhecimento prematuro da pele superexposta à luz do sol e o câncer de pulmão dos fumantes são dois possíveis resultados. Ervas medicinais que contêm certos produtos fitoquímicos, produtos químicos derivados de plantas e óleos de peixe, estão sendo estudados como antioxidantes em potencial que podem complementar a dieta, de modo a aumentar a proteção contra os radicais livres. Eles também estão sendo investigados quanto a sua capacidade de reduzir o processo de envelhecimento.

Exercícios relacionados: 2.53, 2.54, 2.95

Para leitura adicional: C. Goldberg, "The quest for immortality: Science at the frontiers of aging," *Science News*, vol. 162 (August 31, 2002), p. 143. J. Raloff, "Soy, tea, and cancer benefits," *Science News*, vol. 157 (May 3, 2000), p. 312.

em cada átomo O. Por isso, a estrutura de Lewis é freqüentemente escrita como em (23). O modelo de Lewis das ligações não prevê o caráter de birradical da molécula O_2, mas veremos, na Seção 3.10, como as teorias modernas de ligação podem prever e explicar esse fenômeno.

23 Dioxigênio, O_2

TESTE 2.9A Escreva uma estrutura de Lewis para o radical hidrogenoperoxila, HOO·, que tem papel importante na química da atmosfera e que, no corpo, aparentemente age na degeneração de neurônios.

[*Resposta*: Ver (24).]

24 Hidrogenoperoxila, HO_2·

TESTE 2.9B Escreva uma estrutura de Lewis para o NO_2.

Um radical é a espécie com um elétron desemparelhado. Um birradical tem dois elétrons desemparelhados no mesmo átomo ou em átomos diferentes.

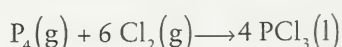
2.11 Camadas de Valência Expandidas

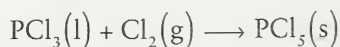
A regra do octeto diz que oito elétrons preenchem a camada externa para atingir a configuração da camada de valência de um gás nobre $ns^2\,np^6$. Quando, entretanto, o átomo central de uma molécula tem orbitais *d* vazios, ele pode acomodar 10, 12 ou até mais elétrons. Os elétrons nessa **camada de valência expandida** podem estar como pares isolados ou podem ser usados pelo átomo central para formar ligações.

Termo *octeto expandido* é muito usado para indicar a expansão da camada de valência para mais de oito elétrons.

Como os elétrons adicionais devem ser acomodados em orbitais de valência, somente os não-metais do Período 3 ou acima podem ter octetos expandidos. Os átomos desses elementos têm orbitais *d* vazios na camada de valência. Outro fator – possivelmente o mais importante – que determina se outros átomos, além dos permitidos pela regra do octeto, podem se ligar ao átomo central é o tamanho deste último. Um átomo P é grande o suficiente para que até seis átomos de cloro se acomodem em torno dele. O PCl_5 é um reagente comum de laboratório. Um átomo N, porém, é muito pequeno e o NCl_5 é desconhecido. Um composto que contém um átomo com mais átomos ligados a ele do que o permitido pela regra do octeto é chamado de **composto hipervalente**. Este nome deixa em aberto a questão se as ligações adicionais são devidas à expansão da camada de valência ou ao tamanho do átomo central.

Elementos que podem expandir suas camadas de valência comumente mostram **covalência variável**, isto é, a capacidade de formar número diferente de ligações covalentes. Os elementos que têm covalência variável podem formar um composto com um certo número de ligações e outro composto com um número diferente de ligações. O fósforo é um exemplo. Ele reage diretamente com uma quantidade limitada de cloro para formar um líquido tóxico incolor, o tricloreto de fósforo:

$$P_4(g) + 6\,Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(l)$$

A estrutura de Lewis das moléculas de PCl_3 é mostrada em (25). Pode-se ver que ela obedece à regra do octeto. Entretanto, quando o tricloreto de fósforo reage com excesso de cloro (Fig 2.10), produz-se o pentacloreto de fósforo, um sólido cristalino amarelo-claro:

$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$$

O pentacloreto de fósforo é um sólido iônico formado por cátions PCl_4^- e ânions PCl_6^-, que sublima em 160°C a um gás formado por moléculas de PCl_5. As estruturas de Lewis dos íons poliatômicos e da molécula estão em (26) e (27). No ânion, o átomo P tem a camada de valência expandida para 12 elétrons, fazendo uso de dois de seus orbitais 3*d*. No PCl_5, o átomo P expande a camada de valência para 10 elétrons usando um de seus orbitais 3*d*. O pentacloreto de fósforo é, portanto, um exemplo de composto hipervalente na forma sólida e na forma gasosa.

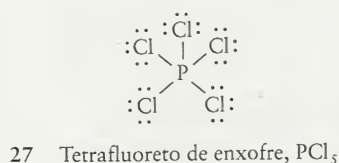
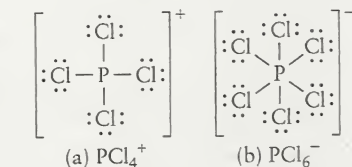
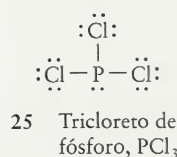



FIGURA 2.10 O tricloreto de fósforo é um líquido incolor. Quando ele reage com cloro (o gás amarelo-esverdeado-claro no frasco), forma-se um sólido amarelo muito claro de pentacloreto de fósforo (no fundo do frasco).

25 Tricloreto de fósforo, PCl_3

(a) PCl_4^+ (b) PCl_6^-

26 Pentacloreto de fósforo, $PCl_5(s)$

27 Tetrafluoreto de enxofre, PCl_5

EXEMPLO 2.7 Escrever uma estrutura de Lewis com camada de valência expandida

O fluoreto SF_4 forma-se quando uma mistura dos gases flúor e nitrogênio passa sobre um filme de enxofre em 275°C, na ausência de oxigênio e umidade. Escreva a estrutura de Lewis do tetrafluoreto de enxofre e dê o número de elétrons da camada de valência expandida.

ESTRATÉGIA Como o enxofre está no Período 3 e tem orbitais 3*d* disponíveis, ele pode expandir seu octeto para aceitar elétrons adicionais. Depois de atribuir todos os elétrons de valência às ligações e pares isolados, de modo a dar a cada átomo um octeto, assinale os elétrons que restam ao átomo de enxofre.

SOLUÇÃO O enxofre (·S̤̈·) contribui com seis elétrons de valência e cada átomo de flúor (:F̤̈·), com sete. Existem, então, $6 + (4 \times 7) = 34$ elétrons, ou 17 pares a serem acomodados. Escrevemos cada átomo F com três pares isolados e um par ligante compartilhado com o átomo central S. Colocamos, a seguir, os dois elétrons adicionais no átomo S, como em (28). O enxofre tem 10 elétrons na camada de valência expandida.

```
:F̤̈—S̤̈—F̤̈:
   ⁄ \
 :F̤̈   F̤̈:
```

28 Tetrafluoreto de ~~xenônio~~, SF_4

TESTE 2.10A Escreva a estrutura de Lewis do tetrafluoreto de xenônio, XeF_4, e dê o número de elétrons da camada de valência expandida.

[*Resposta*: Veja (29); 12 elétrons]

```
      :F̤̈:
       |
:F̤̈—Xe—F̤̈:
       |
      :F̤̈:
```

29 Trifluoreto de ~~boro~~, XeF_4

TESTE 2.10B Escreva a estrutura de Lewis do íon I_3^- e dê o número de elétrons da camada de valência expandida.

Os cálculos mostram que, no caso de alguns compostos, uma estrutura com um octeto expandido tem energia menor do que a estrutura com o octeto usual. O resultado dos cálculos tem suporte experimental que inclui a medida dos comprimentos e forças de ligação. Eles são também apoiados por considerações de cargas formais, como no Exemplo 2.8.

```
     :Ö:    ┐2−          :Ö:    ┐2−          :Ö:    ┐2−
      |                   |                   |
:Ö—S—Ö:              Ö=S—Ö:              Ö=S=Ö
      |                   |                   |
     :Ö:                 :Ö:                 :Ö:
```

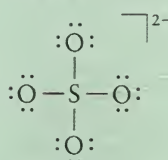
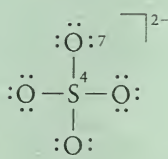
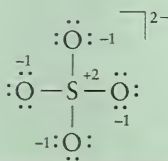
30a 30b 30c

EXEMPLO 2.8 Selecionar a estrutura de ressonância mais favorável de uma molécula

O íon sulfato, SO_4^{2-} ocorre em vários minerais importantes, incluindo o gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), que é usado no cimento, e o sal de Epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), um purgativo. Calcule a carga formal dos átomos em cada estrutura e escolha a mais favorável, dentre as três estruturas de ressonância do íon sulfato mostradas em (30).

ESTRATÉGIA Siga o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 2.2. Basta fazer um só cálculo para átomos equivalentes, como os átomos de oxigênio do primeiro diagrama (30a), porque todos eles têm o mesmo arranjo de elétrons e a mesma carga formal.

SOLUÇÃO A seguinte tabela foi montada de acordo com as instruções da Caixa de Ferramentas 2.2.

	30a	30b	30c
Etapa 1 Conte os elétrons de valência, V	O: 6, S: 6	O: 6, S: 6	O: 6, S: 6
Etapa 2 Desenhe as estruturas de Lewis.	:Ö—S(—:Ö:)(—:Ö:)—Ö: $]^{2-}$	:Ö=S(—:Ö:)(—:Ö:)—Ö: $]^{2-}$	Ö=S(—:Ö:)(—:Ö:)=Ö $]^{2-}$
Etapa 3 Atribua os elétrons aos átomos, $L + \frac{1}{2}S$.	O (simples): 7; S: 4	O (dupla): 6; O (simples): 7; S: 5	O (dupla): 6; O (simples): 7; S: 6
Etapa 4 Deduza as cargas formais, $V - \left(L + \frac{1}{2}S\right)$.	O: −1, −1, −1, −1; S: +2	O (dupla): 0; O (simples): −1, −1, −1; S: +1	O (dupla): 0, 0; O (simples): −1, −1; S: 0

As cargas formais de cada átomo são mais próximas de zero na estrutura (30c); logo, essa estrutura é a mais plausível, mesmo com a valência do átomo S expandida a 12 elétrons.

TESTE 2.11A Calcule a carga formal das duas estruturas de Lewis do íon fosfato mostradas em (31).

[*Resposta*: Veja (32).]

TESTE 2.11B Calcule a carga formal dos três átomos de oxigênio de uma das fórmulas de Lewis da estrutura de ressonância do ozônio (Exemplo 2.5).

31

32

As estruturas de Lewis que têm as menores cargas formais usualmente contribuem mais para o híbrido de ressonância, mesmo quando têm camadas de valência expandidas. No caso do íon sulfato, as cargas formais são menores nas estruturas que têm ligações duplas. As três estruturas contribuem para o híbrido de ressonância, mas podemos esperar que as propriedades do íon sulfato indiquem a presença de ligações duplas.

A expansão do octeto (expansão da camada de valência para mais de oito elétrons) pode ocorrer em elementos do Período 3 e seguintes. Esses elementos podem mostrar covalência variável e ser hipervalentes.

2.12 Estruturas Incomuns de Alguns Compostos do Grupo 13/III

Uma característica incomum da estrutura de Lewis do gás incolor trifluoreto de boro, BF_3 (33), é que o átomo de boro tem um **octeto incompleto**: sua camada de valência tem somente seis elétrons. Poderíamos esperar que o átomo de boro completasse seu octeto compartilhando mais elétrons com o flúor, como mostrado em (34), porém o flúor tem energia de ionização tão alta que é pouco provável que ele possa existir com uma carga formal positiva. Evidências experimentais, como os comprimentos de ligação B — F relativamente curtos, sugerem que a verdadeira estrutura do BF_3 é um híbrido de ressonância dos dois tipos de estruturas de Lewis e que a estrutura com as ligações simples tem a maior contribuição.

33 Trifluoreto de boro, BF_3

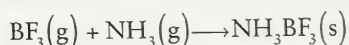
34 Trifluoreto de boro, BF_3

35 Tetrafluoro-borato, BF_4^-

36 NH_3BF_3

37 NH_3BF_3

O átomo de boro do BF_3 pode completar seu octeto se outro átomo, ou íon, com um par isolado de elétrons forma uma ligação doando *ambos* os elétrons. Uma ligação na qual ambos os elétrons vêm de um dos átomos é chamada **ligação covalente coordenada**. O ânion tetrafluoro-borato, BF_4^- (35), por exemplo, forma-se quando o trifluoreto de boro passa sobre um fluoreto metálico. Neste ânion, a formação da ligação covalente coordenada dá um octeto ao átomo B. Outro exemplo de ligação covalente coordenada é a que se forma quando o trifluoreto de boro reage com amônia:

$$BF_3(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_3BF_3(s)$$

Um modelo molecular do produto, um sólido molecular branco, é mostrado em (36). Nesta reação, o par isolado do átomo de nitrogênio da amônia completa o octeto do boro pela formação de uma ligação covalente coordenada e dá a estrutura de Lewis mostrada em (37).

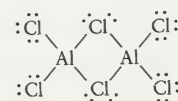
O tricloreto de boro, um gás incolor e reativo de moléculas BCl_3, comporta-se quimicamente como o BF_3. Entretanto, o tricloreto de alumínio, que está no mesmo grupo do boro, é um sólido branco volátil que sublima em 180°C para dar um gás formado por moléculas Al_2Cl_6 (38). Estas moléculas sobrevivem como gás até cerca de 200°C e somente então se separam em moléculas $AlCl_3$. As moléculas Al_2Cl_6 existem porque um átomo Cl de uma molécula $AlCl_3$ usa um de seus pares isolados para formar uma ligação covalente coordenada com o átomo Al da molécula $AlCl_3$ vizinha (39). Este arranjo pode ocorrer porque o raio atômico de Al é maior do que o de B.

Os compostos de boro e alumínio podem ter estruturas de Lewis incomuns, nas quais o boro e o alumínio têm octetos incompletos ou átomos de halogênio agem como pontes.

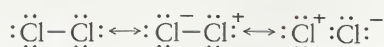
38 Al_2Cl_6

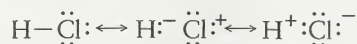
39 Cloreto de alumínio, Al_2Cl_6

LIGAÇÕES IÔNICAS *VERSUS* LIGAÇÕES COVALENTES

As ligações iônicas e covalentes são dois modelos extremos da ligação química. A maior parte das ligações reais têm caráter duplo, parte iônica e parte covalente. Quando descrevemos as ligações entre não-metais, a ligação covalente é um bom modelo. Quando um metal e um não-metal estão presentes em um composto simples, a ligação iônica é um bom modelo. Em muitos compostos, entretanto, as ligações parecem ter propriedades entre esses dois modelos extremos. Será que podemos descrever essas ligações mais acuradamente aperfeiçoando os dois modelos fundamentais?

2.13 Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

Todas as ligações podem ser vistas como híbridos de ressonância de estruturas puramente covalentes e puramente iônicas. Assim, a estrutura da molécula de Cl_2 pode ser descrita como

$$:\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{Cl}}: \longleftrightarrow :\ddot{\text{Cl}}^{-}\ \ddot{\text{Cl}}:^{+} \longleftrightarrow :\ddot{\text{Cl}}^{+}\ :\ddot{\text{Cl}}:^{-}$$

Neste caso, as estruturas iônicas contribuem muito pouco para o híbrido de ressonância e podemos descrever a ligação como quase puramente covalente. Além disso, as duas estruturas iônicas têm a mesma energia e contribuem igualmente para o híbrido e a carga média de cada átomo é zero. Entretanto, em uma molécula composta de elementos diferentes, como o HCl, a ressonância

$$\text{H}-\ddot{\text{Cl}}: \longleftrightarrow \text{H}:^{-}\ \ddot{\text{Cl}}:^{+} \longleftrightarrow \text{H}^{+}\ :\ddot{\text{Cl}}:^{-}$$

tem contribuições diferentes das duas estruturas iônicas. A estrutura iônica de menor energia é $\text{H}^{+}:\ddot{\text{Cl}}:^{-}$. Como o átomo de cloro tem afinidade eletrônica maior do que o hidrogênio, a estrutura com uma carga negativa no átomo Cl contribui mais efetivamente do que $\text{H}:^{-}\ \ddot{\text{Cl}}:^{+}$. Como resultado, existe uma pequena carga negativa residual no átomo Cl e uma pequena carga positiva residual no átomo H. As cargas dos átomos são chamadas de **cargas parciais**. Mostramos que existem cargas parciais nos átomos escrevendo $^{\delta+}\text{H}-\text{Cl}^{\delta-}$. Uma ligação em que contribuições iônicas para a ressonância resultam em cargas parciais é chamada de **ligação covalente polar**. Todas as ligações entre átomos de elementos diferentes são, até certo ponto, polares. As ligações de moléculas diatômicas homonucleares (do mesmo elemento) e íons são não-polares.

δ− δ+

40 Momento de dipolo

Os dois átomos de uma ligação covalente polar formam um **dipolo elétrico**, uma carga parcial positiva próxima de uma carga parcial igual porém negativa. Um dipolo é representado por uma seta que aponta para a carga parcial negativa (40). O tamanho de um dipolo elétrico – que é uma medida da magnitude das cargas parciais – é chamado de **momento de dipolo elétrico**, μ (letra grega mu) em unidades denominadas **debye** (D). O debye é definido de forma a que uma carga negativa unitária (um elétron) separada por 100. pm de uma carga unitária positiva (um próton) corresponda a um momento de dipolo 4,80 D. O momento de dipolo associado a uma ligação Cl—H é 1,1 D, aproximadamente. Podemos imaginar este dipolo como resultante de uma carga parcial de cerca de 23% de um elétron no átomo Cl e uma carga positiva equivalente no átomo H.

O nome debye é uma homenagem ao químico holandês Peter Debye, que fez importantes estudos sobre os momentos de dipolo.

A unidade SI de momento de dipolo é 1 C·m (1 coulomb-metro). É o momento de dipolo de uma carga de 1 C separada de uma carga de −1 C por uma distância de 1 m; 1 D = $3{,}336 \times 10^{-30}$ C·m.

As energias de dissociação, uma medida da energia da ligação, serão discutidas na Seção 2.15.

Uma ligação covalente é polar se um átomo tem poder de atração do elétron maior do que o outro átomo, porque, então, o par de elétrons tem maior probabilidade de ser encontrado próximo ao primeiro. Em 1932, o químico norte-americano Linus Pauling propôs uma medida quantitativa da distribuição dos elétrons nas ligações. O poder de atração dos elétrons exercido por um átomo que participa de uma ligação é chamado de **eletronegatividade**. As eletronegatividades são representadas por χ (a letra grega qui). O átomo do elemento que tem a eletronegatividade mais alta tem maior poder de atrair elétrons e tende a afastá-los do átomo que tem a menor eletronegatividade (Fig. 2.11). Pauling baseou sua escala nas energias de dissociação, *D*, das ligações A—A, B—B e A—B, medidas em eletronvolts. Ele definiu a diferença de eletronegatividade dos dois elementos A e B como

$$|\chi_A - \chi_B| = 0{,}102\left\{D(\text{A}-\text{B}) - \tfrac{1}{2}\left[D(\text{A}-\text{A}) + D(\text{B}-\text{B})\right]\right\}^{1/2} \quad (5)$$

Poder de atração relativo do átomo

A B

(a)

A B

O átomo B tem a maior parte

(b)

FIGURA 2.11 A eletronegatividade de um elemento é o seu poder de atrair elétrons quando é parte de um composto. (a) Um átomo com alta eletronegatividade tem alto poder de atrair elétrons (representado pela seta maior), em particular, o par de elétrons que compartilha com seu vizinho. (b) O resultado é que o átomo mais eletronegativo retém a maior parte do par de elétrons da ligação covalente.

Um modo mais simples de estabelecer uma escala de eletronegatividade foi desenvolvido por outro químico norte-americano, Robert Mulliken. Em sua abordagem, a eletronegatividade é a média entre a energia de ionização e a afinidade eletrônica do elemento (ambas expressas em eletronvolts):

$$\chi = \tfrac{1}{2}\left(I + E_a\right) \qquad (6)$$

Um átomo doa um elétron com dificuldade se a energia de ionização é alta. Se a afinidade eletrônica é alta, ligar um elétron a um átomo é energeticamente favorável. Os elementos que têm ambas as características perdem elétrons com dificuldade e tendem a ganhá-los; logo, eles são classificados como muito eletronegativos. Reciprocamente, se a energia de ionização e a afinidade eletrônica são baixas, muito pouca energia é necessária para que o elemento ceda elétrons e ele tem pouca tendência para recebê-los; conseqüentemente, a eletronegatividade é baixa.

A Figura 2.12 mostra a variação da eletronegatividade dos elementos dos grupos principais da Tabela Periódica. Como as energias de ionização e as afinidades eletrônicas são maiores no alto, à direita, da Tabela Periódica (próximo ao flúor), não é surpresa que o nitrogênio, o oxigênio, o bromo, o cloro e o flúor sejam os elementos de maior eletronegatividade.

Quando dois átomos de uma ligação têm uma pequena diferença de eletronegatividade, as cargas parciais são muito pequenas. Quando a diferença de eletronegatividade aumenta, também crescem as cargas parciais. Se as eletronegatividades são muito diferentes, um dos átomos pode ficar com a maior parte do par de elétrons e a estrutura iônica correspondente contribui apreciavelmente para a ressonância. Como se apropriou da maior parte do par de eletrons compartilhado, o elemento muito eletronegativo lembra um ânion e, o outro, um cátion. Dizemos que uma ligação desse tipo tem **caráter iônico** considerável. Se a diferença de eletronegatividade é muito grande, como em NaCl e KF, a contribuição iônica domina a distribuição covalente e é melhor considerar iônica a ligação.

Não existe uma linha divisória clara entre as ligações covalentes e iônicas. Entretanto, uma regra útil diz que, se a diferença de eletronegatividade é de cerca de 2 unidades, o caráter iônico é tão alto que é melhor considerar iônica a ligação (Fig. 2.13). Para diferenças de eletronegatividade menores do que 1,5, a descrição da ligação como covalente é razoavelmente segura. Assim, as eletronegatividades do carbono e do oxigênio são 2,6 e 3,4, uma diferença de 0,8 unidade e as ligações C—O são consideradas, no máximo, covalentes polares. Entretanto, a eletronegatividade do cálcio é 1,3 e as ligações Ca—O, em que a diferença de eletronegatividade é 2,1, são consideradas iônicas.

TESTE 2.12A Em qual dos seguintes compostos as ligações têm o maior caráter iônico: (a) P_4O_{10} ou (b) PCl_3?

[*Resposta*: (a)]

TESTE 2.12B Em qual dos seguintes compostos as ligações têm o maior caráter iônico: (a) CO_2 ou (b) NO_2?

1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
		H 2.2					He
Li 1.0	Be 1.6	B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0	Ne
Na 0.93	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2	Ar
K 0.82	Ca 1.3	Ga 1.6	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0	Kr
Rb 0.82	Sr 0.95	In 1.8	Sn 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	I 2.7	Xe
Cs 0.79	Ba 0.89	Tl 2.0	Pb 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At	Rn

s (grupos 1–2); p (grupos 13–18)

Eletronegatividade: 4,0– ; 3,0–3,9 ; 2,0–2,9 ; 1,0–1,9 ; 0–0,99

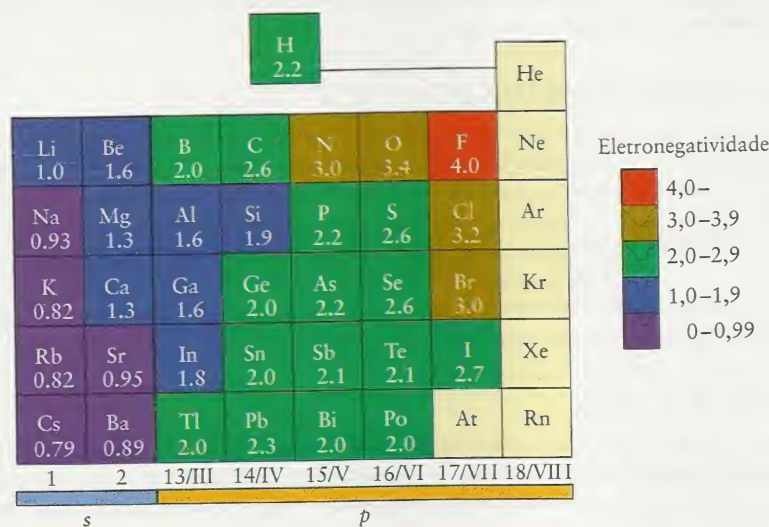
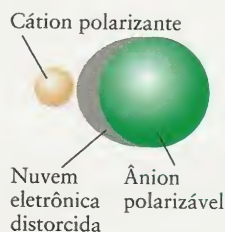



FIGURA 2.12 Variação da eletronegatividade dos elementos dos grupos principais (com exceção dos gases nobres). A eletronegatividade tende a ser alta no canto direito superior da Tabela Periódica e baixa no canto esquerdo inferior. Elementos com baixas eletronegatividades (como os metais do bloco *s*) são freqüentemente chamados de eletropositivos. Os valores usados neste texto são os de Pauling.

FIGURA 2.13 Dependência do caráter iônico percentual da ligação com a diferença de eletronegatividade, $\Delta\chi$, entre dois átomos ligados de alguns halogênios.

A eletronegatividade é uma medida do poder de atração de um átomo sobre um par de elétrons de uma ligação. Uma ligação covalente polar é uma ligação entre dois átomos com cargas elétricas parciais provenientes da diferença de eletronegatividade. Cargas parciais dão origem a um momento de dipolo elétrico.

2.14 Correção do Modelo Iônico: Polarizabilidade

Todas as ligações iônicas têm algum caráter covalente. Para ver como o caráter covalente pode se manifestar, consideremos um ânion monoatômico (como o Cl^-) próximo a um cátion (como o Na^+). Como as cargas positivas do cátion atraem os elétrons do ânion, a nuvem eletrônica esférica do ânion distorce-se na direção do cátion. Podemos entender essa distorção como uma tendência do par de elétrons de deslocar-se para a região entre os núcleos e formar uma ligação covalente (Fig. 2.14). As ligações iônicas adquirem progressivamente maior caráter covalente quando a distorção da nuvem eletrônica do ânion aumenta.

Os átomos e íons que se distorcem facilmente são chamados de muito **polarizáveis**. Pode-se esperar que um ânion seja muito polarizável se ele for volumoso, como o íon iodeto, I^-. Nos íons volumosos e muito polarizáveis, o núcleo do íon exerce um efeito relativamente pequeno sobre os elétrons mais externos, que estão muito distantes. Como resultado, a nuvem eletrônica de um ânion volumoso é facilmente distorcida.

Os átomos e íons capazes de *provocar* grandes distorções na nuvem eletrônica de seus vizinhos têm alto **poder de polarização.** Um cátion pode ter um alto poder de polarização se ele é pequeno e tem número elevado de cargas, como o cátion Al^{3+}. Um raio pequeno significa que o centro de cargas de um cátion com carga elevada fica muito perto do ânion e pode exercer forte atração sobre seus elétrons. As ligações em compostos formados por um cátion pequeno e altamente carregado e um ânion volumoso e polarizável tendem a ter considerável caráter covalente.

A polarizabilidade e o poder de polarização dos íons podem ajudar a explicar as relações diagonais da Tabela Periódica apontadas na Seção 1.19 e ilustradas na Fig. 1.53. Os cátions tornam-se menores, com carga maior, e, portanto, com maior poder de polarização da esquerda para a direita em um período. Assim, o Be^{2+} tem maior poder de polarização do que o Li^+ e o Mg^{2+} é tem maior poder de polarização do que o Na^+. Por outro lado, os cátions ficam maiores e têm menor poder de polarização de cima para baixo em um grupo. Assim, o Na^+ tem menor poder de polarização do que o Li^+, e o Mg^{2+} tem menor poder de polarização do que o Be^{2+}. Agora podemos perceber que, como o poder de polarização aumenta do Li^+ para o Be^{2+} mas decresce do Be^{2+} para o Mg^{2+}, o poder de polarização dos vizinhos diagonais Li^+ e Mg^{2+} devem ser semelhantes. Podemos esperar relações semelhantes nas propriedades de outros vizinhos diagonais.

Os cátions são muito pouco polarizáveis porque seus elétrons são fortemente retidos.

TESTE 2.13A Em que composto, NaBr ou $MgBr_2$, as ligações devem ter o maior caráter covalente?

[*Resposta:* $MgBr_2$]

TESTE 2.13B Em que composto, CaS ou CaO, as ligações devem ter o maior caráter covalente?

A ligação química dos compostos formados por cátions e ânions muito polarizáveis tem forte caráter covalente.

FIGURA 2.14 Quando um cátion pequeno com carga elevada se aproxima de um ânion volumoso, a nuvem eletrônica deste último se distorce, um processo que chamamos de polarização. Cátions pequenos com carga elevada são fortemente polarizantes. Ânions volumosos e ricos em elétrons são fortemente polarizáveis.

FORÇAS E COMPRIMENTOS DAS LIGAÇÕES COVALENTES

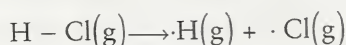
As características de uma ligação covalente entre dois átomos são devidas principalmente às propriedades desses átomos. Elas variam muito pouco com a natureza de outros átomos presentes na molécula. Como resultado, pode-se predizer algumas características de uma ligação com razoável certeza, conhecendo-se os dois átomos que a formam. Assim, o comprimento e a força das ligações são aproximadamente os mesmos, independentemente da molécula em que estão. Por isso, é possível entender as propriedades de moléculas grandes como, por exemplo, a replicação do DNA em nossas células e a transferência da informação genética, estudando as características das ligações C=O e N—H de compostos muito mais simples, como o formaldeído, $H_2C{=}O$ e a amônia, NH_3.

2.15 Forças de Ligação

A força de uma ligação química é medida por sua **energia de dissociação,** D, a energia necessária para separar os átomos ligados. Em um gráfico da energia potencial de uma molécula diatômica em função da distância internuclear, a energia de dissociação é a diferença de energia entre o fundo do poço de potencial e a energia dos átomos separados (Fig. 2.15).

FIGURA 2.15 Variação da energia de uma molécula diatômica com a separação internuclear de ligações fracas e fortes. A energia de dissociação é uma medida da profundidade do poço. (Na prática, temos de levar em conta a pequena energia do ponto zero da molécula que vibra, e a energia de dissociação é ligeiramente menor do que a profundidade do poço.)

A quebra da ligação é **homolítica**, isto é, cada átomo retém um dos elétrons da ligação. Por exemplo,

$$H - Cl(g) \longrightarrow \cdot H(g) + \cdot Cl(g)$$

Uma alta energia de dissociação indica uma poço profundo de potencial e, portanto, uma ligação forte, que para ser quebrada exige muita energia. A ligação mais forte conhecida entre dois átomos não-metálicos é a ligação tripla do monóxido de carbono, cuja energia de dissociação é 1.062 $kJ \cdot mol^{-1}$. Uma das ligações mais fracas é a de dois átomos de iodo, no iodo molecular, cuja energia de dissociação é somente 139 $kJ \cdot mol^{-1}$.

A força de uma ligação entre dois átomos é medida por sua energia de dissociação: quanto maior a energia de dissociação, mais forte é a ligação.

2.16 Variação da Energia de Ligação

As Tabelas 2.2 e 2.3 mostram uma seleção de energias de dissociação típicas. Os valores dados na Tabela 2.3 são as *médias* das energias de dissociação de uma coleção de moléculas. Assim, a energia da ligação simples C−O da lista é a média das energias dessa ligação em uma seleção de moléculas orgânicas, como metanol (CH_3-OH), etanol (CH_3CH_2-OH), e dimetil-éter (CH_3-O-CH_3). Os valores devem então ser entendidos como valores típicos e não como valores acurados de uma dada molécula.

As tendências das energias de ligação da Tabela 2.2 são explicadas, em parte, pelas estruturas de Lewis das moléculas. Vejamos, por exemplo, as moléculas diatômicas de nitrogênio, oxigênio e flúor (Fig. 2.16). Observe o declínio da energia de ligação quando a ordem de ligação decresce - de 3, em N_2 para 1, em F_2. A ligação tripla do nitrogênio é a origem da inércia mencionada no início do capítulo. Uma ligação múltipla é, sem dúvida, sempre muito mais forte do que uma ligação simples, porque mais elétrons unem os átomos. Uma ligação tripla entre dois átomos é sempre mais forte do que uma ligação dupla entre os mesmos átomos, e uma ligação dupla é sempre mais forte do que uma ligação simples. Entretanto, uma ligação dupla entre dois átomos de carbono não é duas vezes mais forte do que uma ligação simples, e uma ligação tripla é muito menos forte do que três vezes uma ligação simples. Pode-se ver, por exemplo, que a energia de dissociação média de uma ligação dupla C=C é 612 $kJ \cdot mol^{-1}$,

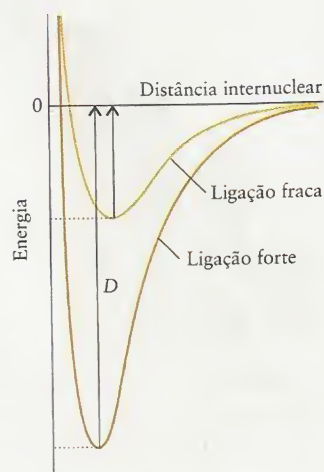



TABELA 2.2 Energias de Dissociação de Ligação de Moléculas Diatômicas ($kJ \cdot mol^{-1}$)

Molécula	Energia de Dissociação de Ligação
H_2	424
N_2	932
O_2	484
CO	1.062
F_2	146
Cl_2	230
Br_2	181
I_2	139
HF	543
HCL	419
HBr	354
HI	287

Não distinguiremos entre a energia de dissociação média e a entalpia de dissociação média, um conceito que será introduzido na Seção 6.21. As duas quantidades diferem de poucos quilojoules por mol.

TABELA 2.3 Energias de Dissociação de Ligação Médias ($kJ.mol^{-1}$)

Ligação	Energia de dissociação de ligação média	Ligação	Energia de dissociação de ligação média
C−H	412	C−I	238
C−C	348	N−H	388
C=C	612	N−N	163
C⩦C*	518	N=H	409
C≡C	837	N−O	210
C−O	360	N=O	630
C=O	743	N−F	195
C−N	305	N−Cl	381
C−F	484	O−H	463
C−Cl	338	O−O	157
C−Br	276		

*Em benzeno

FIGURA 2.16 Energias de dissociação de ligação, em quilojoules por mol, de moléculas de nitrogênio, oxigênio e flúor. Note como as ligações enfraquecem com a passagem de uma ligação tripla em N_2 para uma ligação simples em F_2.

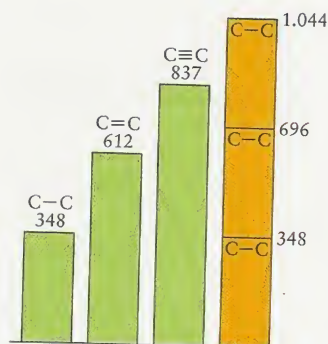



FIGURA 2.17 Energias de ligações simples e duplas (em quilojoules por mol) entre dois átomos de carbono. Note que, para ligações entre átomos de carbono, uma ligação dupla não é duas vezes mais forte do que uma ligação simples, e que uma ligação tripla não é três vezes mais forte do que uma ligação simples, como se pode ver na quarta coluna.

mas são necessárias 696 $kJ \cdot mol^{-1}$ para quebrar duas ligações simples C−C. Semelhantemente, a energia média de dissociação de uma ligação tripla C≡C é 837 $kJ \cdot mol^{-1}$, mas consome-se 1.044 $kJ \cdot mol^{-1}$ para quebrar três ligações simples C−C (Fig. 2.17). A origem dessas diferenças está, em parte, nas repulsões entre os pares de elétrons de uma ligação múltipla que fazem com que cada par envolvido não seja tão efetivo na ligação como um par de elétrons de uma ligação simples.

Os valores da Tabela 2.3 mostram que a ressonância afeta as energias de ligação. Assim, a energia de uma ligação carbono-carbono do benzeno é intermediária entre as das ligações simples e duplas. A ressonância distribui o caráter de ligação múltipla por todas as ligações e, como resultado, as ligações simples são reforçadas e as ligações duplas, enfraquecidas. O efeito total geral é a estabilização da molécula.

A presença de pares isolados pode influenciar as energias das ligações. Os pares isolados repelem-se e, se eles estão em átomos vizinhos, a repulsão pode enfraquecer a ligação. A repulsão entre pares isolados ajuda a explicar que a ligação em F_2 é mais fraca do que em H_2, porque esta última molécula não tem pares isolados.

As variações de energia de ligação correlacionam-se com as variações de raios atômicos. Se os núcleos dos átomos ligados não podem se aproximar do par que fica entre eles, a ligação dos dois átomos é fraca. Por exemplo, as energias de ligação dos halogenetos de hidrogênio decrescem de HF para HI, como se vê na Fig. 2.18. A energia da ligação entre o hidrogênio e um elemento do Grupo 14/IV também decresce no grupo, de cima para baixo (Fig. 2.19). Esse enfraquecimento da ligação correlaciona-se com a diminuição da estabilidadede dos hidretos no grupo. O metano,CH_4, pode ser mantido indefinidamente no ar na temperatura normal. O silano, SiH_4, se inflama em contato com o ar. O estanano, SnH_4, decompõe-se em estanho e hidrogênio. O plumbano, PbH_4, nunca foi preparado, exceto, talvez, em quantidades mínimas (traços).

Diferenças das características das ligações, como, por exemplo, sua força, isto é, a resistência ao alongamento e à compressão, são estudadas por espectroscopia de infravermelho (IV), como descrito na Técnica Principal 1, que segue este capítulo. Em um espectro IV, pode-se distinguir diferentes grupos de átomos e isso permite a determinação dos grupos presentes em determinada molécula.

A energia de ligação cresce quando a multiplicidade da ligação aumenta, decresce quando aumenta o número de pares isolados em átomos vizinhos e decresce com o aumento do raio atômico.

FIGURA 2.18 As energias de dissociação de ligação das moléculas de halogenetos de hidrogênio em quilojoules por mol de moléculas. Note como as ligações se enfraquecem com o aumento do volume do átomo de halogênio.

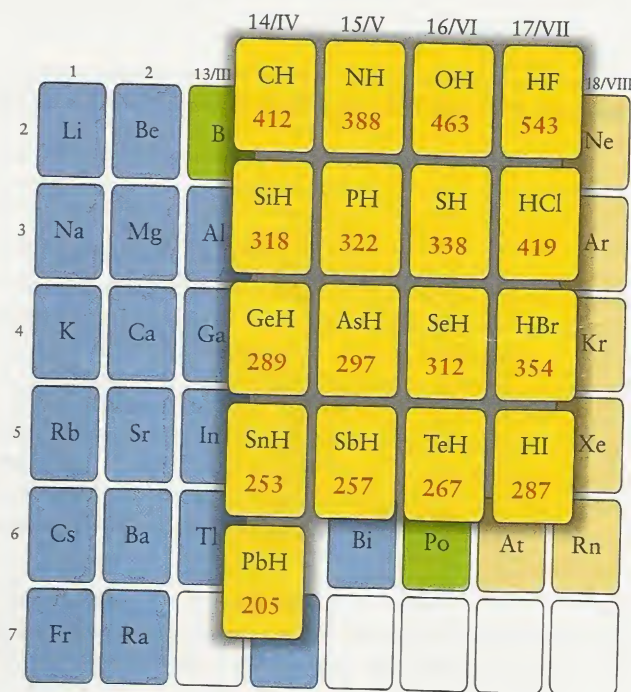



FIGURA 2.19 Energias de dissociação das ligações entre hidrogênio e os elementos do bloco *p*. As forças de ligação decrescem para baixo em cada grupo e os átomos aumentam de volume.

2.17 Comprimentos de Ligação

O **comprimento de ligação** é a distância entre os centros de dois átomos em ligação covalente e corresponde à distância internuclear no mínimo de energia potencial dos dois átomos (veja a Fig. 2.15). Os comprimentos de ligação ajudam a determinar o volume total e a forma de uma molécula. A transmissão da informação hereditária no DNA, por exemplo, depende dos comprimentos de ligação, porque os dois ramos da hélice dupla devem encaixar-se como peças de um quebra-cabeças (Seção 19.15). Os comprimentos de ligação são também cruciais para a ação das enzimas, porque somente uma molécula com o volume e a forma corretos pode se ajustar ao sítio ativo da molécula da enzima (Seção 13.15). Como pode-se ver na Tabela 2.4, os comprimentos das ligações entre elementos do Grupo 2 estão, tipicamente, entre 100 e 150 pm. Os comprimentos de ligação são determinados experimentalmente por espectroscopia ou difração de raios X (Quadro 2.2).

As ligações entre átomos pesados tendem a ser mais longas do que as de átomos leves porque os átomos pesados têm raios maiores (Fig. 2.20). Entre os mesmos dois elementos, as *ligações*

QUADRO 2.2 Como Podemos Saber ... Qual é o Comprimento de Uma Ligação Química?

Uma ligação química tem comprimento da ordem de 10^{-10} m e técnicas especiais têm de ser usadas para medi-lo. Existem duas técnicas principais: uma é usada para sólidos e a outra para gases. A técnica usada para sólidos é a difração de raios X, descrita na Técnica Principal 3, logo após o Capítulo 5. A *espectroscopia de microondas*, discutida aqui, é usada para determinar comprimentos de ligação em moléculas na fase gás. Este ramo da espectroscopia usa a capacidade, que as moléculas em rotação têm, de absorver a radiação na região de microondas, cujo comprimento de onda é da ordem de 1 cm.

De acordo com a física clássica, um corpo sólido como uma bola pode girar com qualquer energia. De acordo com a mecânica quântica, entretanto, a energia rotacional é quantizada e um corpo só pode rodar com certas energias, isso é, somente em algumas velocidades. Vejamos o que isso significa para uma molécula diatômica, AB, com massas atômicas m_A e m_B e comprimento de ligação R. A molécula só pode rodar com as seguintes energias:

$$E = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu R^2} \quad J = 0, 1, 2, \ldots$$

em que $\mu = m_A m_B/(m_A + m_B)$, h é a constante de Planck e J é um número quântico. Estes níveis de energia são ilustrados, à direita, para dois tipos de moléculas, uma com átomos pesados e ligação longa (como ICl) e a outra, com átomos leves e ligação curta (como HF). Pode-se ver que os níveis de energia são muito mais próximos para a molécula mais pesada do que para a molécula mais leve. A energia mínima necessária para excitar uma molécula do repouso (correspondendo a $J = 0$ e $E = 0$) até um nível rotacional é

$$\Delta E = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu R^2}$$

Talvez seja surpresa de que menos energia é necessária para excitar uma molécula pesada e volumosa do que uma molécula leve e pequena.

Como a energia necessária para alterar o estado rotacional de uma molécula depende das massas dos átomos e do comprimento da ligação, podemos calcular esta última se pudermos medir a energia envolvida. Os fótons da radiação de microondas podem fornecer a energia necessária para a excitação em níveis rotacionais superiores. Assim, para determinar o comprimento de uma ligação, podemos passar um feixe de radiação de microondas através de uma amostra na fase gás, variar a freqüência, e determinar a freqüência, ν (nu), que resulta em forte absorção. A energia dos fótons que correspondem a essa freqüência é $h\nu$ e este valor pode ser igualado à expressão da diferença de energia dada acima. Resolve-se, então, a expressão resultante para R, o comprimento de ligação.

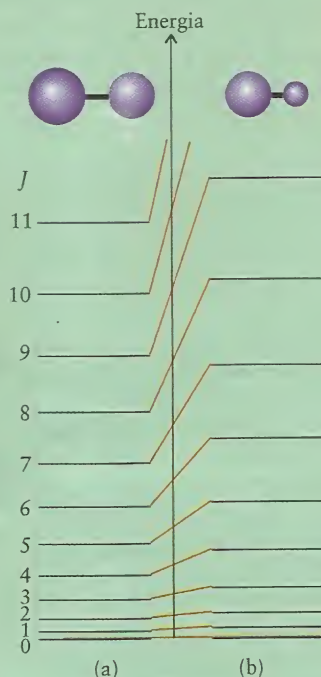
A técnica, como foi descrita, só funciona para moléculas polares, porque somente elas podem interagir com a radiação de microondas. Técnicas semelhantes a este método espectroscópico, entretanto, permitem investigar também moléculas não-polares. Uma limitação importante da técnica, porém, é que só espectros de moléculas simples podem ser interpretadas. Para moléculas complexas, usamos amostras sólidas e técnicas de difração de raios X.

Níveis de energia rotacional de (a) uma molécula diatômica pesada e (b) uma molécula diatômica leve. Note que os níveis de energia são mais próximos no caso da molécula diatômica mais pesada. As micoondas são absorvidas quando ocorrem transições entre níveis de energia vizinhos.

TABELA 2.4 Comprimentos de Ligação Médios e Experimentais (pm)

Ligação	Comprimento de ligação médio	Molécula	Comprimento de ligação
C−H	109	H_2	74
C−C	154	N_2	110
C=C	134	O_2	121
C⋯C*	139	F_2	142
C≡C	120	Cl_2	199
C−O	143	Br_2	228
C=O	112	I_2	268
O−H	96		
N−H	101		
N−O	140		
N=O	120		

*Em benzeno.

FIGURA 2.20 Comprimentos de ligação (em picômetros) das moléculas diatômicas de halogênio. Note como os comprimentos de ligação aumentam para baixo no grupo com o aumento do raio atômico.

múltiplas são mais curtas do que as ligações simples porque os elétrons de ligação adicionais atraem os núcleos mais fortemente e os aproximam: compare os comprimentos das várias ligações carbono-carbono da Tabela 2.4. Pode-se ver, também, o efeito da ressonância sobre as ligações: o comprimento das ligações carbono-carbono do benzeno é intermediário entre os das ligações simples e duplas de uma estrutura de Kekulé (porém mais próximo do valor da ligação dupla). No caso de ligações entre o mesmo par de átomos, *a ligação mais curta é mais forte*. Assim, uma ligação tripla C≡C é mais forte e mais curta do que uma ligação dupla C=C. O mesmo acontece com uma ligação dupla C=O, que é mais forte e mais curta do que uma ligação simples C−O.

Cada átomo tem uma contribuição característica, chamada de **raio covalente**, para o comprimento de uma ligação (Fig. 2.21). O comprimento de ligação é aproximadamente a soma dos raios covalentes dos dois átomos envolvidos (41). O comprimento da ligação O−H do etanol, por exemplo, é a soma dos raios covalentes de H e de O, 37 pm + 74 pm = 111 pm. A Fig 2.21 mostra, também, que o raio covalente de um átomo em uma ligação múltipla é menor do que em uma ligação simples do mesmo átomo.

Os raios covalentes decrescem, tipicamente, da esquerda para a direita em um período, pelo mesmo motivo dos raios atômicos (Seção 1.14): o aumento da carga nuclear efetiva puxa os elétrons e tornam o átomo mais compacto. Como os raios atômicos, os raios covalentes crescem de cima para baixo em um grupo porque, em períodos sucessivos, os elétrons de valência ocupam camadas cada vez mais distantes do núcleo e são blindados mais efetivamente pelo caroço de elétrons.

41 Raio covalente

FIGURA 2.21 Raios covalentes do hidrogênio e dos elementos do bloco *p* (em picômetros). Onde aparece mais de um valor, eles se referem a ligações simples, duplas e triplas. Os raios covalentes tendem a ficar menores na direção do flúor. O comprimento de ligação é aproximadamente igual à soma dos raios covalentes dos dois átomos envolvidos na ligação.

O raio covalente de um átomo é a contribuição que ele dá para o comprimento de uma ligação covalente. Os raios covalentes devem ser somados quando se deseja estimar os comprimentos de ligação em moléculas.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

❑ 1 Comparar as energias de rede relativas de dois compostos iônicos (Exemplo 2.1).

❑ 2 Escrever a configuração eletrônica de um íon (Exemplo 2.2 e Teste 2.3).

❑ 3 Desenhar as estruturas de Lewis de moléculas e íons (Caixa de Ferramentas 2.1 e Exemplos 2.3, 2.4 e 2.7).

❑ 4 Escrever as estruturas de ressonância de uma molécula (Exemplo 2.5).

❑ 5 Usar cálculos de cargas formais para avaliar estruturas de Lewis alternativas (Caixa de Ferramentas 2.2 e Exemplos 2.6 e 2.8).

❑ 6 Predizer qual dentre duas ligações tem maior caráter iônico ou covalente (Testes 2.12 e 2.13).

❑ 7 Predizer e explicar as tendências periódicas da polarizabilidade de ânions e do poder de polarização de cátions (Seção 2.14).

❑ 8 Predizer e explicar as energias de ligação relativas e os comprimentos de ligação (Seções 2.15 – 2.17).

EXERCÍCIOS

Ligações Iônicas

2.1 Use os dados do Apêndice 2D para predizer qual dos seguintes pares de íons deveria ter a maior atração coulômbica em um composto sólido: (a) K^+, O^{2-}; (b) Ga^{3+}, O^{2-} (c) Ca^{2+}, O^{2-}.

2.2 Use os dados do Apêndice 2D para predizer qual dos seguintes pares de íons deveria ter a maior atração coulômbica em um composto sólido: (a) Mg^{2+}, S^{2-}; (b) Mg^{2+}, Se^{2-} (c) Mg^{2+}, O^{2-}.

2.3 Explique por que a energia de rede do cloreto de lítio (861 $kJ\cdot mol^{-1}$) é maior que a do cloreto de rubídio (695 $kJ\cdot mol^{-1}$), sabendo-se que os íons têm arranjos semelhantes na rede cristalina. Veja o Apêndice 2D.

2.4 Explique por que a energia de rede do brometo de prata (903 $kJ\cdot mol^{-1}$) é maior que a do iodeto de prata (887 $kJ\cdot mol^{-1}$). Veja o Apêndice 2D.

Configurações Eletrônicas de Íons

2.5 Dê o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes elementos: (a) Sb; (b) Si; (c) Mn; (d) B.

2.6 Dê o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes elementos: (a) I; (b) Ni; (c) Re; (d) Sr.

2.7 Dê a configuração esperada para o estado fundamental de cada um dos seguintes íons: (a) S^{2-}; (b) As^{3+}; (c) Ru^{3+}; (d) Ge^{2+}.

2.8 Dê a configuração esperada para o estado fundamental de cada um dos seguintes íons: (a) I^-; (b) Ni^{2+}; (c) Re^{4+}; (d) Sr^{2+}.

2.9 Dê a configuração esperada para o estado fundamental de cada um dos seguintes íons: (a) Cu^+; (b) Bi^{3+}; (c) Ga^{3+}; (d) Tl^{3+}.

2.10 Dê a configuração esperada para o estado fundamental de cada um dos seguintes íons: (a) Al^{3+}; (b) Tc^{4+}; (c) Ra^{2+}; (d) I^-.

2.11 As seguintes espécies têm o mesmo número de elétrons: Cd, In^+ e Sn^{2+}. (a) Escreva a configuração eletrônica de cada espécie. Elas são iguais ou são diferentes? (b) Quantos elétrons isolados, se houver algum, estão presentes em cada espécie? (c) Que átomo neutro, se houver algum, tem a mesma configuração eletrônica do In^{3+}?

2.12 As seguintes espécies têm o mesmo número de elétrons: Ca, Ti^{2+} e V^{3+}. (a) Escreva a configuração eletrônica de cada espécie. Elas são iguais ou são diferentes? (b) Quantos elétrons isolados, se houver algum, estão presentes em cada espécie? (c) Que átomo neutro, se houver algum, tem a mesma configuração eletrônica do Ti^{3+}?

2.13 Que íons M^{2+} (em que M é um metal) têm a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: (a) $[Ar]3d^7$; (b) $[Ar]3d^6$; (c) $[Kr]4d^4$; (d) $[Kr]4d^3$?

2.14 Que íons E^{3+} (em que E é um elemento) têm a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: (a) $[Xe]4f^{14}5d^8$; (b) $[Xe]4f^{14}5d^5$; (c) $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$; (d) $[Ar]3d^{10}4s^2$?

2.15 Que íons M^{3+} (em que M é um metal) têm a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: (a) $[Ar]3d^6$; (b) $[Ar]3d^5$; (c) $[Kr]4d^5$; (d) $[Kr]4d^3$?

2.16 Que íons M^{2+} (em que M é um metal) têm a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: (a) $[Ar]3d^7$; (b) $[Kr]4d^7$; (c) $[Kr]4d^{10}5s^2$; (d) $[Xe]4f^{14}5d^{10}$?

2.17 Diga, para cada um dos seguintes átomos no estado fundamental, o tipo de orbital (1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f* etc) do qual se deve remover um elétron para formar íons +1: (a) Zn; (b) Cl; (c) Al; (d) Cu.

2.18 Diga, para cada um dos seguintes íons no estado fundamental, o tipo de orbital (1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f* etc) do qual se deve remover um elétron para formar íons com uma carga positiva a mais: (a) Ti^{3+}; (b) In^+; (c) Te^{2-}; (d) Ag^+.

2.19 Dê a carga mais provável dos íons formados por cada um dos elementos: (a) Br; (b) Te; (c) Cs; (d) Ga; (e) Cd.

2.20 Dê a carga mais provável dos íons formados por cada um dos elementos: (a) Sr; (b) Pb; (c) Sc; (d) I; (e) O.

2.21 Diga o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes íons: (a) Mn^{4+}; (b) Rh^{3+}; (c) Co^{3+}; (d) P^{3+}.

2.22 Diga o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes íons: (a) In^+; (b) Tc^{2+}; (c) Ta^{2+}; (d) Re^+.

2.23 Dê a configuração eletrônica do estado fundamental e o número de elétrons desemparelhados de cada um dos seguintes íons: (a) Sb^{3+}; (b) Sn^{4+}; (c) W^{2+}; (d) Br^-; (e) Ni^{2+}.

2.24 Dê a configuração eletrônica do estado fundamental e o número de elétrons desemparelhados de cada um dos seguintes íons: (a) Ga^+; (b) Cu^{2+}; (c) Pb^{2+}; (d) Se^{2-}.

2.25 Diga, para cada um dos seguintes íons no estado fundamental, o tipo de orbital (1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f* etc) que os elétrons de mais alta energia vão ocupar: (a) Ca^{2+}; (b) In^+; (c) Te^{2-}; (d) Ag^+.

2.26 Diga, para cada um dos seguintes íons no estado fundamental, o tipo de orbital (1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f* etc) que os elétrons de mais alta energia vão ocupar: (a) Fe^{2+}; (b) Bi^{3+}; (c) Si^{4+}; (d) Br^-.

2.27 O cloro pode existir nos estados de oxidação positivo ou negativo. Qual é o máximo número de oxidação (a) positivo e (b) negativo que o cloro pode ter? (c) Dê a configuração eletrônica de cada um destes estados. (d) Explique como você chegou aos valores.

2.28 O enxofre pode existir nos estados de oxidação positivo ou negativo. Qual é o máximo número de oxidação (a) positivo e (b) negativo que o enxofre pode ter? (c) Dê a configuração eletrônica de cada um destes estados. (d) Explique como você chegou aos valores.

2.29 Com base nas cargas esperadas para os íons monoatômicos, dê as fórmulas químicas de cada um dos seguintes compostos: (a) arseneto de magnésio; (b) sulfeto de índio(III); (c) hidreto de alumínio; (d) telureto de hidrogênio; (e) fluoreto de bismuto(III).

2.30 Com base nas cargas esperadas para os íons monoatômicos, dê as fórmulas químicas de cada um dos seguintes compostos: (a) telureto de manganês(II); (b) arseneto de bário; (c) nitrito de silício; (d) bismutito de lítio; (e) cloreto de zircônio(IV).

2.31 Com base nas cargas esperadas para os íons monoatômicos, dê as fórmulas químicas de cada um dos seguintes compostos: (a) óxido de bismuto(III); (b) óxido de chumbo(IV); (c) óxido de tálio(III).

2.32 Com base nas cargas esperadas para os íons monoatômicos, dê as fórmulas químicas de cada um dos seguintes compostos: (a) sulfeto de ferro(II); (b) cloreto de cobalto(III); (c) fosfeto de magnésio.

Ligações Covalentes

2.33 Escreva a estrutura de Lewis de (a) CCl_4; (b) $COCl_2$; (c) ONF; (d) NF_3.

2.34 Escreva a estrutura de Lewis de (a) SCl_2; (b) AsH_3; (c) $GeCl_4$; (d) $SnCl_2$.

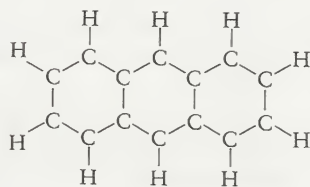
2.35 Escreva a estrutura de Lewis de (a) íon tetra-hidrido-borato, BH_4^-; (b) íon hipobromito, BrO^-; (c) íon amida, NH_2^-.

2.36 Escreva a estrutura de Lewis de (a) íon nitrônio, ONO^+; (b) íon clorito, ClO_2^-; (c) íon peróxido, O_2^{2-}; (d) íon formato, HCO_2^-.

2.37 Escreva a estrutura de Lewis completa de cada um dos seguintes compostos (a) cloreto de amônio; (b) fosfeto de potássio; (c) hipoclorito de sódio.

2.38 Escreva a estrutura de Lewis completa de cada um dos seguintes compostos (a) cianeto de zinco; (b) tetrafluoro-borato de potássio; (c) peróxido de bário (o íon peróxido é O_2^{2-}).

2.39 O antraceno tem a fórmula $C_{14}H_{10}$. Ele é semelhante ao benzeno, mas tem três anéis que partilham ligações C—C, como se vê abaixo. Complete a estrutura desenhando as ligações múltiplas de modo a satisfazer a regra do octeto em cada átomo de carbono. Existem várias estruturas de ressonância. Desenhe as que você puder encontrar.

```
        H     H     H
        |     |     |
  H     C     C     C
   \  /   \ /   \ /   \  / H
    C      C     C     C
    |      |     |     |
    C      C     C     C
   /  \   / \   / \   / \
  H     C     C     C     H
        |     |     |
        H     H     H
```

2.40 Escreva as estruturas de Lewis que contribuem para o híbrido de ressonância do íon guanadínio, $C(NH_2)_3^+$.

2.41 Escreva as estruturas de Lewis que contribuem para o híbrido de ressonância do cloreto de nitrila, $ClNO_2$ (N é o átomo central).

2.42 Será que H—C≡N e H—N≡C formam um par de estruturas de ressonância? Explique sua resposta.

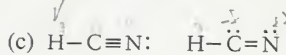
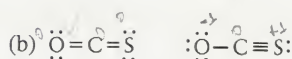
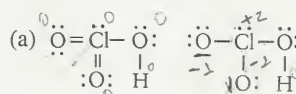
2.43 Escreva a estrutura de Lewis e detrmine a carga formal de cada átomo de (a) NO^+; (b) N_2; (c) CO; (d) C_2^{2-}; (e) CN^-.

2.44 Use somente estruturas que obedecem à regra do octeto para escrever as estruturas de Lewis e determinar a carga formal de cada átomo de (a) CH_3^+; (b) OCl^-; (c) BF_4^-.

2.45 Determine a carga formal de cada átomo das seguintes moléculas. Identifique a estrutura de energia mais baixa em cada par.

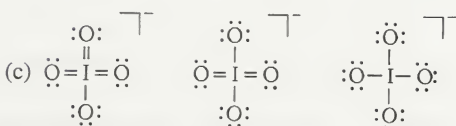
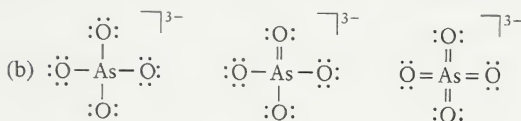
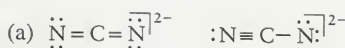
(a) Ö=Cl(=O)—Ö—H :Ö—Cl(—Ö:)—Ö—H

(b) Ö=C=S̈ :Ö—C≡S:

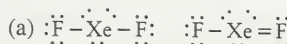
(c) H—C≡N: H—C̈=N̈

2.46 Determine a carga formal de cada átomo dos seguintes íons. Identifique a estrutura de energia mais baixa em cada um deles.

(a) $[\ddot{N}=C=\ddot{N}]^{2-}$ $[:N\equiv C-\ddot{N}:]^{2-}$

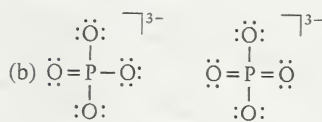
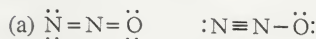
(b) $[As(-O)_4]^{3-}$; $[As(=O)(-O)_3]^{3-}$; $[As(=O)_2(-O)_2]^{3-}$

(c) $[I(=O)_3(-O)]^-$; $[I(=O)_2(-O)_2]^-$; $[I(-O)_4]^-$

2.47 Dentre os seguintes pares de estruturas de Lewis, selecione aquela que provavelmente contribui mais para o híbrido de ressonância. Explique sua seleção.

(a) :F̈—Xe—F̈: :F̈—Xe=F̈

(b) Ö=C=Ö :Ö—C≡O:

2.48 Dentre os seguintes pares de estruturas de Lewis, selecione aquela que provavelmente contribui mais para o híbrido de ressonância. Explique sua seleção.

(a) N̈=N=Ö :N≡N—Ö:

(b) $[\ddot{O}=P(-\ddot{O}:)_3]^{3-}$ $[(\ddot{O}=)_2P(-\ddot{O}:)_2]^{3-}$

Exceções da Regra do Octeto

2.49 Escreva a estrutura de Lewis, incluindo as contribuições típicas para a estrutura de ressonância (se for o caso, permita a expansão do octeto, incluindo ligações duplas em diferentes posições), de (a) íon sulfito; (b) íon hidrogenossulfito; (c) íon perclorato; (d) íon nitrito.

2.50 Escreva a estrutura de Lewis, incluindo as contribuições típicas para a estrutura de ressonância (se for o caso, permita a expansão do octeto), de (a) íon di-hidrogenofosfato; (b) íon clorito; (c) íon clorato; (d) íon nitrato.

2.51 Quais das seguintes espécies são radicais: (a) NO_2^-; (b) CH_3; (c) OH; (d) CH_2O.

2.52 Quais das seguintes espécies são radicais: (a) NO; (b) CH_3^+; (c) BF_4^-; (d) BrO.

2.53 Escreva as estruturas de Lewis das seguintes espécies reativas que contribuem para a destruição da camada de ozônio e identifique as que são radicais: (a) monóxido de cloro, ClO; (b) peróxido de dicloro, Cl—O—O—Cl, (c) nitrato de cloro, $ClONO_2$ (o átomo central de O é ligado ao átomo de Cl e ao átomo de N do grupo NO_2); (d) peróxido de cloro, Cl—O—O.

2.54 Escreva as estruturas de Lewis das seguintes espécies e identifique as que são radicais: (a) o íon superóxido, O_2^-; (b) o grupo metóxi, CH_3O; (c) XeO_4; (d) $HXeO_4^-$.

2.55 Escreva as estruturas de Lewis para as seguintes moléculas ou íons e dê o número de elétrons em torno do átomo central: (a) SF_6; (b) XeF_2; (c) AsF_6^-; (d) $TeCl_4$.

2.56 Escreva as estruturas de Lewis para as seguintes moléculas ou íons e dê o número de elétrons em torno do átomo central: (a) SiF_6^{2-}; (b) IF_7; (c) ClF_3; (d) BrF_4^+.

2.57 Escreva a estrutura de Lewis e dê o número de pares isolados do xenônio, o átomo central dos seguintes compostos: (a) $XeOF_2$; (b) XeF_4; (c) $XeOF_4$.

2.58 Escreva as estruturas de Lewis e dê o número de pares isolados do átomo central dos seguintes compostos: (a) ClF_3; (b) AsF_5; (c) SF_4.

Ligações Iônicas *Versus* Ligações Covalentes

2.59 Liste os halogênios na ordem crescente de eletronegatividade.

2.60 Assim como alguns elementos são eletronegativos, outros podem ser eletropositivos, um termo que significa que o elemento cede elétrons facilmente. Os elementos menos eletronegativos são os mais eletropositivos. Qual é a tendência dentre os metais alcalinos e alcalinos terrosos com respeito a seu caráter eletropositivo?

2.61 Coloque os seguintes elementos na ordem de eletronegatividade crescente: antimônio, estanho, selênio, índio.

2.62 Coloque os seguintes elementos na ordem de eletronegatividade crescente: oxigênio, carbono, nitrogênio, flúor, silício, fósforo, enxofre.

2.63 Determine que composto, em cada par, tem ligações com maior caráter iônico: (a) HCl ou HI; (b) CH_4 ou CF_4; (c) CO_2 ou CS_2.

2.64 Determine qual composto, em cada par, tem ligações com maior caráter iônico: (a) PH_3 ou NH_3; (b) SO_2 ou NO_2; (c) SF_6 ou IF_5.

2.65 Arranje os cátions Rb^+, Be^{2+} e Sr^{2+} na ordem crescente de poder de polarização. Explique sua escolha.

2.66 Arranje os cátions K^+, Mg^{2+}, Al^{3+} e Cs^+ na ordem crescente de poder de polarização. Explique sua escolha.

2.67 Arranje os cátions Cl^-, Br^-, N^{3-} e O^{2-} na ordem crescente de polarizabilidade. Explique sua escolha.

2.68 Arranje os cátions N^{3-}, P^{3-}, I^- e At^- na ordem crescente de polarizabilidade. Explique sua escolha.

Forças e Comprimentos de Ligação

2.69 Com base nas estruturas de Lewis, coloque as seguintes moléculas ou íons na ordem *decrescente* de comprimento de ligação: (a) a ligação C—O em CO, CO_2, CO_3^{2-}; (b) a ligação S—O em SO_2, SO_3, SO_3^{2-}; (c) a ligação C—N em HCN, CH_2NH, CH_3NH_2.

2.70 Com base nas estruturas de Lewis, coloque as seguintes moléculas ou íons na ordem *decrescente* de comprimento de ligação: (a) a ligação N—O em NO, NO_2, NO_3^-; (b) a ligação C—C em C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6; (c) a ligação C—O em CH_3OH, CH_2O, CH_3OCH_3.

2.71 Use a informação da Fig. 2.21 para estimar o comprimento (a) da ligação N—N na hidrazina, H_2NNH_2; (b) da ligação C—O no CO_2; (c) das ligações C—O e C—N na uréia, $OC(NH_2)_2$; (d) da ligação N—N no hidreto de nitrogênio, HNNH.

2.72 Use a informação da Figura 2.21 para estimar o comprimento (a) da ligação C—O no formaldeído, H_2CO; (b) da ligação C—O no dimetil-éter, CH_3OCH_3 (c) da ligação C—O no metanol, CH_3OH; (d) da ligação C—S no metanotiol, CH_3SH.

2.73 Use os raios covalentes da Fig. 2.21 para calcular os comprimentos de ligação das seguintes moléculas. Explique as tendências dos valores calculados. (a) CF_4; (b) SiF_4; (c) SnF_4.

2.74 Em qual dos compostos você espera a ligação C—N mais forte? (a) $NHCH_2$; (b) NH_2CH_3; ou (c) HCN?

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

2.75 Karl Christe sintetizou e caracterizou, em 1999, um sal do cátion N_5^+. Este cátion é a primeira espécie que contém unicamente nitrogênio a ser isolada em mais de 100 anos. Dê a estrutura de Lewis mais importante deste íon, incluindo todas as estruturas de ressonância equivalentes. Calcule as cargas formais de todos os átomos.

2.76 Escreva três estruturas de Lewis do íon isocianato, CNO^-, que seguem a regra do octeto (incluindo a estrutura mais importante). Diga qual das três é a mais importante e explique sua escolha.

2.77 Escreva a estrutura de Lewis, incluindo estruturas de ressonância quando apropriado, de (a) íon oxalato, $C_2O_4^{2-}$ (existe uma ligação C—C com dois átomos de oxigênio ligados a cada átomo de carbono); (b) BrO^+; (c) o íon acetileto, C_2^{2-}. Dê a carga formal de cada átomo.

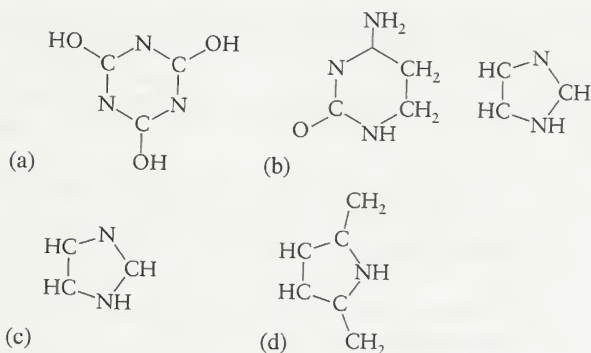
2.78 Desenhe as estruturas de ressonância do ânion trimetilenometano, $C(CH_2)_3^{2-}$, no qual um carbono central liga-se a três grupos CH_2 (os grupos CH_2 são chamados de metileno).

2.79 Mostre como pode ocorrer ressonância nos seguintes íons orgânicos: (a) íon acetato, $CH_3CO_2^-$; (b) íon enolato, $CH_2COCH_3^-$ que tem uma estrutura de ressonância com uma ligação dupla C=C e um grupo —O^- ligados ao carbono central; (c) cátion alila, $CH_2CHCH_2^+$; (d) íon amidato, CH_3CONH^- (os átomos O e N esão ligados ao segundo átomo C).

2.80 O fósforo branco é feito de moléculas tetraédricas de P_4 em que cada átomo P está ligado a outros três átomos P. Dê a estrutura de Lewis desta molécula. Será que ela obedece à regra do octeto?

2.81 Nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre existem como moléculas N_2 e O_2, moléculas P_4 tetraédricas e moléculas P_8 cíclicas. Racionalize isto em termos da capacidade dos átomos de formar diferentes tipos de ligações uns com os outros.

2.82 Dê a estrutura de Lewis mais importante de cada uma das seguintes moléculas cíclicas (que foram desenhadas sem as ligações duplas). Mostre todos os pares isolados e as cargas formais diferentes de zero. Se existem formas de ressonância equivalentes, desenhe-as.

(a) (b) (c) (d)

2.83 Um princípio importante em química é a *analogia isolobular.* Este princípio muito simples estabelece que fragmentos químicos com estruturas de orbitais de valência semelhantes podem substituir uns aos outros em moléculas. Assim, $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}-H$ e $\cdot\dot{\underset{\cdot}{Si}}-H$ são fragmentos isolobulares, cada um com três elétrons com os quais formar ligações além da ligação com H. Uma série isolobular de moléculas poderia ser HCCH, HCSiH e HSiSiH. Da mesma forma, um par isolado de elétrons pode ser usado para substituir uma ligação, logo $\cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}:$ é isolobular com $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}-H$, com o par isolado substituindo a ligação C−H. O conjunto isolobular aqui é HCCH, HCN e NN. (a) Desenhe as estruturas de Lewis das moléculas HCCH, HCSiH, HSiSiH, HCN e NN. (b) Use o princípio isolobular e desenhe as estruturas de Lewis de moléculas baseadas na estrutura do benzeno, C_6H_6, nas quais um ou mais grupos CH são substituídos por N.

2.84 O íon ciclo-pentadienila $C_5H_5^-$ é um ânion comum em química orgânica, que forma complexos muito estáveis com cátions de metais. O ânion é obtido pela remoção de um próton do ciclo-pentadieno, C_5H_6, com uma base forte. A molécula tem um anel de cinco carbonos, dos quais quatro se ligam a somente um hidrogênio cada um e um se liga a dois hidrogênios. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do ciclo-pentadieno. Será que existem formas de ressonância desta molécula? (b) O íon $C_5H_5^-$ é um anel plano de cinco átomos de carbono com um hidrogênio ligado a cada átomo de carbono. Desenhe a estrutura de Lewis do $C_5H_5^-$. Quantas estruturas de ressonância você pode desenhar para este ânion?

2.85 A energia de ligação de NO é 632 $kJ\cdot mol^{-1}$ e a de cada ligação N−O em NO_2 é 469 $kJ\cdot mol^{-1}$. Use as estruturas de Lewis e a média das energias de ligação dadas na Tabela 2.3 para explicar (a) a diferença entre as energias de ligação das duas moléculas e (b) o fato de que as energias das duas ligações de NO_2 são iguais.

Media Link

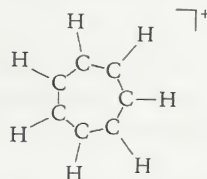
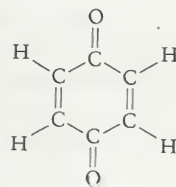
2.86 (a) Mostre que as energias de rede são inversamente proporcionais à distância entre os íons em MX (M = metal alcalino, X = íons halogeneto), lançando em gráfico as energias de rede de KF, KCl e KI contra as distâncias internucleares, d_{M-X}. As energias de rede de KF, KCl e KI são 826, 717 e 645 $kJ\cdot mol^{-1}$, respectivamente. Use os raios iônicos encontrados no Apêndice 2D para calcular d_{M-X}. Será que a correlação é boa? Você pode usar um programa gerador de gráficos padrão para construir o gráfico. Ele gera uma equação para a reta e calcula um coeficiente de correlação (veja o sítio da Rede eletrônica deste livro). (b) Estime a energia de rede do KBr a partir de seu gráfico. (c) Encontre um valor experimental para a energia de rede do KBr na literatura e compare esse valor com o calculado em (b). Eles concordam?

Media Link

2.87 (a) Verifique se as energias de rede dos iodetos de metais alcalinos são inversamente proporcionais às distâncias entre os íons em MI (M = metal alcalino), construindo o gráfico das energias de rede dados abaixo contra as distâncias internucleares d_{M-I}.

Iodeto de metal alcalino	Energia de rede ($kJ\cdot mol^{-1}$)
LiI	759
NaI	700
KI	645
RbI	632
CsI	601

Use os raios iônicos que estão no Apêndice 2D para calcular d_{M-I}. Será que a correlação é boa? Será que um ajuste melhor é obtido lançando as energias de rede contra $(1 - d^*/d)/d$, como sugerido pela equação de Born-Meyer? Você pode usar um programa gerador de gráficos padrão para construir o gráfico. Ele gera uma equação para a reta e calcula um coeficiente de correlação (veja o sítio da Rede eletrônica deste livro). (b) A partir dos raios iônicos dados no Apêndice 2D e do gráfico obtido na parte (a), estime a energia de rede do iodeto de prata. (c) Compare os resultados de (b) com o valor experimental 886 $kJ\cdot mol^{-1}$. Se eles não concordarem, explique o desvio.

2.88 O esqueleto do cátion tropílio, $C_7H_7^+$, é um anel de sete átomos de carbono, com um átomo de hidrogênio ligado a cada carbono. Complete a estrutura colocando as ligações múltiplas nas posições adequadas. Estruturas de ressonância são possíveis. Desenhe todas as que puder. Determine a ordem de ligação de C−C.

2.89 A quinona, $C_6H_4O_2$, é uma molécula orgânica que tem a estrutura dada abaixo. Ela pode ser reduzida ao ânion $C_6H_4O_2^{2-}$. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do produto da redução. (b) Com base nas cargas formais derivadas das estruturas de Lewis, diga que átomos da molécula têm mais carga negativa? (c) Se dois prótons são adicionados ao produto da redução, a que átomos eles provavelmente se ligam?

2.90 No ar, o radical NO reage com O_2. Qual é o produto mais provável da reação? Responda a questão desenhando as estruturas de Lewis dos reagentes e produtos.

2.91 Os números atômicos (Z), configurações eletrônicas e número de elétrons desemparelhados de cinco íons estão na tabela abaixo. Imagine que todos os elétrons desemparelhados têm spins paralelos. Indique, nos cinco casos, o símbolo do elemento, a carga e o estado de energia (isto é, se é um estado fundamental ou um estado excitado).

Z	Configuração	Número de e⁻ desemparelhados	Estado de Elemento	Carga	Energia
26	$[Ar]3d^6$	4			
52	$[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^5 6s^1$	2			
16	$[Ne]3s^2 3p^6$	0			
39	$[Kr]4d^1$	1			
30	$[Ar]4s^2 3d^8$	2			

2.92 Os números atômicos (Z), configurações eletrônicas e número de elétrons desemparelhados de cinco íons estão na tabela abaixo. Imagine que todos os elétrons desemparelhados têm spins paralelos. Indique, nos cinco casos, o símbolo do elemento, a carga e o estado de energia (isto é, se é um estado fundamental ou um estado excitado).

Z	Configuração	Número de e⁻ desemparelhados	Estado de Elemento	Carga	Energia
38	$[Kr]5p^1$	1			
45	$[Kr]4d^7$	3			
43	$[Kr]5s^1 4d^5$	6			
8	[Ne]	0			
21	$[Ar]4s^1 3d^1$	2			

2.93 Desenhe a estrutura de Lewis mais importante das seguintes moléculas. Mostre todos os pares isolados e as cargas formais. Desenhe todas as fórmulas de ressonância equivalentes. (a) HONCO; (b) H_2CSO; (c) H_2CNN; (d) ONCN.

2.94 Determine as cargas formais dos átomos em (a) CN^-; (b) CNO^-; (c) N^{3-}.

2.95 Um radical comum, biologicamente ativo, é o radical pentadienila, RCHCHCHCHCHR′, no qual os carbonos formam uma cadeia longa, incluindo R e R′, que podem ser vários grupos orgânicos, em cada extremidade. Desenhe três estruturas de ressonância deste composto que mantêm a valência quatro do carbono.

2.96 (a) O NO da névoa poluída pode reagir com NO_2. Desenhe a estrutura de Lewis do produto mais provável. (b) O NO_2 da névoa poluída também reage com NO_3. Desenhe a estrutura de Lewis do produto mais provável. (c) Escreva a equação química balanceada da reação do produto da parte (b) (um óxido ácido) com água. Que poluente secundário se produz nesta reação?

2.97 Esquematize, qualitativamente, as curvas de energia potencial da ligação N−N de N_2H_4, N_2 e N^{3-} em um gráfico.

2.98 O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um agente oxidante forte. Calcule a freqüência mínima da luz capaz de quebrar a ligação HO−OH.

2.99 O tálio e o oxigênio formam dois compostos com as seguintes características:

	Composto I	Composto II
Percentagem de massa de Tl	89,49%	96,23%
Ponto de fusão	717°C	300°C

(a) Determine as fórmulas químicas dos dois compostos. (b) Determine o número de oxidação do tálio em cada composto. (c) Imagine que os compostos são iônicos e escreva a configuração eletrônica de cada íon tálio. (d) Use os pontos de fusão para decidir que composto tem mais caráter covalente em suas ligações. O que você encontrou é consistente com o que você esperaria a partir da capacidade de polarização dos dois cátions?

2.100 Diga que ligação absorve luz de igual ou menor comprimento de onda e explique sua escolha: C−H ou C−Cl. Consulte a Técnica Principal 1, que segue estes exercícios.

2.101 Os espectros de infravermelho mostram uma absorção característica da deformação axial da ligação C−H do grupo metila ($-CH_3$) em 3,38 μm e do grupo alquinila (−C≡C−H) em 3,1 μm. Que ligação C−H é mais rígida (tem a maior constante de força, *k*), imaginando que os átomos que vibram têm as mesmas massas efetivas? Consulte a Técnica Principal 1, que segue estes exercícios.

2.102 Os espectros vibracionais são, com freqüência, tão complexos que a atribuição de uma absorção determinada a uma dada ligação é difícil. Uma forma de confirmar que uma atribuição está correta é usar a substituição isotópica seletiva. Assim, podemos substituir um átomo de hidrogênio por um átomo de deutério. Se a deformação axial de ferro-hidreto (Fe−H) ocorre em 1950 cm^{-1}, em que energia esta vibração ocorre, aproximadamente, para um composto em que o hidrogênio foi substituído por deutério? Consulte a Técnica Principal 1, que segue estes exercícios.

2.103 O íon perclorato, ClO_4^-, é descrito por estruturas de ressonância. (a) Desenhe as estruturas de ressonância que contribuem para o híbrido de ressonância e, com apoio em argumentos que envolvem cargas formais, identifique as estruturas mais prováveis. (b) O comprimento médio de uma ligação Cl−O simples é 172 pm e o de uma ligação Cl=O dupla é 140 pm. O comprimento da ligação Cl−O do íon perclorato é, experimentalmente, 144 pm para todas as quatro ligações. Identifique as estruturas mais prováveis do íon perclorato a partir deste dado experimental. (c) Qual é o número de oxidação do cloro no íon perclorato? Use o número de oxidação para identificar a estrutura de Lewis mais provável. Imagine que os pares isolados pertencem ao átomo a que eles estão ligados, mas que todos os elétrons partilhados de ligações pertencem ao átomo do elemento mais eletronegativo. (d) Será que essas três maneiras de atacar o problema dão resultados coerentes? Justifique sua opinião.

Técnica Principal 1 Espectroscopia no Infravermelho

Quando sentimos o calor do Sol na face, estamos respondendo à radiação de infravermelho, que viajou aproximadamente 150 milhões de quilômetros através do espaço. Esta radiação estimula as moléculas de nossa pele a vibrar e células nervosas, especialmente adaptadas, detectam a vibração e a interpretam como "calor". O mesmo tipo de radiação é usado para identificar moléculas em amostras e determinar a força das ligações em moléculas.

A Técnica

A *radiação de infravermelho* é a radiação eletromagnética de comprimentos de onda mais longos (baixas freqüências) do que a luz vermelha. O comprimento de onda típico é aproximadamente 1.000 nm. Um comprimento de onda de 1.000 nm corresponde a uma freqüência da ordem de 3×10^{14} Hz, comparável à freqüência com que as moléculas vibram. Conseqüentemente, as moléculas podem absorver a radiação de infravermelho e excitar-se vibracionalmente.

Qualquer ligação entre dois átomos vibra com os átomos se aproximando e se afastando. Este tipo de movimento é chamado de modo de "deformação axial" ou "estiramento". As moléculas poliatômicas também podem vibrar alterando os ângulos de ligação, que aumentam e diminuem periodicamente, o chamado modo de "deformação angular" ou "dobramento". A freqüência com que a molécula vibra depende das massas de seus átomos e da força de suas ligações. Moléculas em que os átomos são leves e unidos por ligações fortes têm freqüência vibracional mais alta do que as formadas por átomos pesados unidos por ligações fracas. As primeiras absorvem radiação de freqüência mais alta do que a últimas. Os movimentos de deformação angular das moléculas tendem a ser menos rígidos do que os movimentos de deformação axial e, por isso, as vibrações de deformação angular absorvem energia, normalmente, em freqüências mais baixas do que as vibrações de deformação axial.

A rigidez das ligações é medida pela *constante de força, k*. Esta é a mesma constante da lei de Hooke para a força de restauração de uma mola: Hooke observou que a força de restauração é proporcional ao afastamento da mola de sua posição de repouso e escreveu

$$\text{Força} = -k \times \text{deslocamento} \tag{1}$$

Uma ligação forte (como uma mola forte) experimenta uma força de restauração forte, mesmo para deslocamentos relativamente pequenos, logo, k é grande. Uma ligação fraca (como uma mola fraca) experimenta uma força de restauração fraca, mesmo para deslocamentos grandes, logo, o k associado é pequeno. Em geral, a constante de força é maior para deslocamentos de deformação axial em moléculas do que para movimentos de deformação angular. Não se deve confundir a força de uma ligação com a energia da ligação, que é a energia necessária para romper a ligação. Tipicamente, entretanto, a força da ligação aumenta com a energia da ligação (Fig.1)

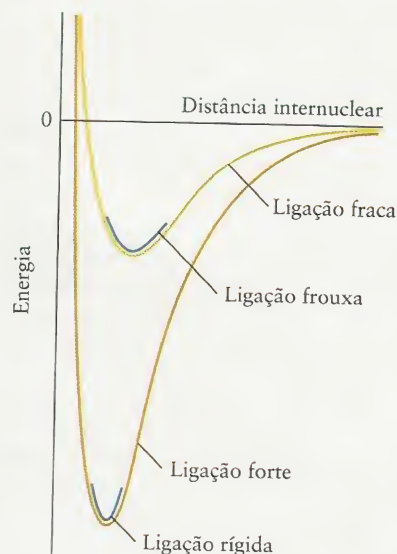



FIGURA 1 A energia de uma ligação é uma medida da profundidade do poço da curva de energia potencial. A força da ligação, que governa as freqüências vibracionais, é determinada pela inclinação da curva de energia potencial, isto é, a rapidez com que a energia potencial aumenta quando a ligação é estendida ou comprimida.

A freqüência vibracional, ν (nu), de uma ligação entre dois átomos A e B de massas m_A e m_B é dada pela expressão

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{2}$$

A quantidade μ (mu) é chamada de *massa efetiva* (ou "massa reduzida") da vibração molecular. Como já vimos, a freqüência é maior para ligações fortes (k grande) e massas atômicas baixas (μ pequeno). Isto significa que podemos medir a força das ligações pela medida das freqüências de vibração de uma molécula, isto é, a medida das freqüências (ou comprimentos de onda) em que ela absorve radiação de infravermelho.

Na prática, o espectro de absorção vibracional de uma molécula é medido usando-se um espectrômetro de infravermelho. A fonte da radiação de infravermelho é um filamento quente e o comprimento de onda é selecionado pela difração da radiação em uma rede: a interferência construtiva[1] resulta em radiação intensa em uma dada direção para cada ângulo da grade. Quando o ângulo da grade é alterado, radiação de vários comprimentos de onda passa pela rede e, em seguida, atinge a amostra. O feixe é dividido em dois, uma parte passa pela amostra e a outra por um branco. Mede-se a intensidade relativa dos dois feixes no detector e a redução da intensidade é registrada. O resultado é um espectro no qual ocorrem vales nos comprimentos de onda da radiação absorvida pela amostra.

[1] A interferência é discutida em mais detalhes em Técnica Principal 3, após o Capítulo 5.

Modos Normais e Moléculas Poliatômicas

Uma molécula não-linear com N átomos pode vibrar de $3N - 6$ modos diferentes. Uma molécula linear pode vibrar em $3N - 5$ modos diferentes. O número de modos de vibração de uma molécula aumenta rapidamente com o número de átomos. Uma molécula de água, com $N = 3$, pode vibrar de 3 modos diferentes, mas a molécula de benzeno, com $N = 12$, pode vibrar de 30 modos diferentes. Algumas das vibrações do benzeno correspondem à expansão e contração do anel, algumas ao alongamento, e outras à flexão e ao dobramento. Cada modo no qual a molécula pode vibrar é chamado de *modo normal*. Assim, dizemos que o benzeno tem 30 modos normais de vibração. Cada modo normal tem uma freqüência que depende de maneira complexa das massas dos átomos que se movem durante a vibração e das constantes de força associadas com os movimentos envolvidos (Fig. 2).

Exceto em casos simples, é muito difícil predizer o espectro de absorção no infravermelho de moléculas poliatômicas, porque cada um dos modos tem freqüência de absorção característica e não uma única freqüência, como as moléculas diatômicas. Entretanto, alguns grupos, como o anel benzeno ou o grupo carbonila, têm freqüências características e sua presença pode ser usualmente detectada no espectro. Assim, o espectro de infravermelho pode ser usado para identificar a espécie presente em uma amostra pelo exame das bandas de absorção características associadas a vários grupos. A Figura 3 mostra um exemplo e sua análise.

Ajuda a identificação o fato de que a molécula tem, comumente, uma série complexa de bandas de absorção em uma determinada faixa de comprimentos de onda. Essa *região de impressão digital* do espectro também é difícil de analisar detalhadamente, mas sua presença permite reconhecer a substância por comparação do espectro com uma coleção de espectros.

Exercícios Relacionados: 2.100 e 2.102.

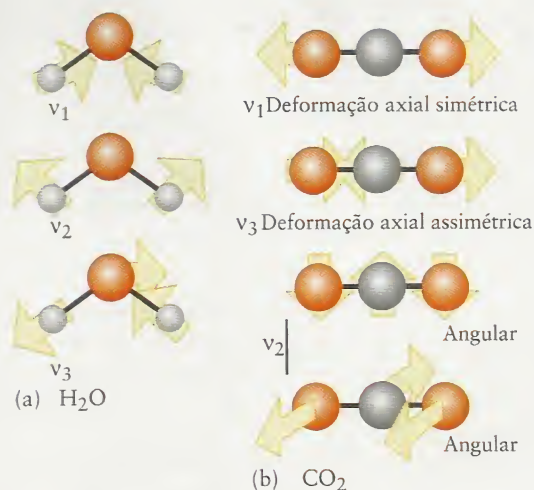



FIGURA 2 (a) Os três modos normais de vibração de H_2O. Dois destes modos envolvem principalmente os movimentos de deformação axial das ligações, mas o modo ν_2 envolve principalmente a deformação angular. (b) Os quatro modos normais de vibração de CO_2. Os dois primeiros correspondem às deformações axiais simétrica e assimétrica e, os dois últimos, às deformações angulares perpendiculares uma à outra.

FIGURA 3 Espectro de um amino-ácido no infravermelho, com a identificação de grupos que contribuem para algumas das bandas. Observe que o espectro registra a intensidade de absorção.

Forma e Estrutura das Moléculas

3

Quais São as Idéias Importantes? As idéias centrais deste capítulo estabelecem, em primeiro lugar, que as repulsões entre pares de elétrons determinam a forma das moléculas e, também, que as ligações químicas podem ser discutidas em termos de duas teorias da mecânica quântica que descrevem a distribuição dos elétrons nas moléculas.

Por que Precisamos Estudar Este Assunto? A forma das moléculas determina seus odores, seus sabores e sua ação como fármacos. A forma da molécula governa as reações que ocorrem em nosso organismo e contribui para nos manter vivos. Ela também afeta as propriedades dos materiais que nos rodeiam, incluindo seus estados físicos e suas solubilidades. Percepção, pensamento e aprendizado dependem das formas das moléculas e como elas se alteram. As teorias modernas da estrutura eletrônica das moléculas podem ser extrapoladas e utilizadas para descrever metais e semicondutores, o que coloca as informações mencionadas neste capítulo na raíz do desenvolvimento de novas tecnologias.

O que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Este capítulo utiliza orbitais atômicos e configurações eletrônicas (Capítulo 1). Ele também amplia o conceito das estruturas de Lewis, introduzido no Capítulo 2. A discussão sobre moléculas polares desenvolve os conceitos de ligações polares, descritos na Seção 2.13.

As cores brilhantes das flores e a variedade de tonalidades das folhas no outono sempre foram uma fonte de prazer, mas somente no século XX os químicos descobriram que as cores se devem à presença de compostos orgânicos com características estruturais comuns. Eles descobriram que pequenas diferenças na estrutura das moléculas destes compostos podem aumentar a fotossíntese, produzir uma vitamina importante e atrair as abelhas, que polinizam as flores. Eles descobriram também que o conhecimento das formas destas moléculas e dos orbitais ocupados por seus elétrons permite entender as propriedades dos compostos e até mesmo os processos que ocorrem em nossos olhos e que nos permitem ver as cores.

O impacto das teorias modernas das ligações químicas, no entanto, vai muito além do entendimento das cores que estão a nosso redor. O melhor conhecimento das estruturas eletrônicas dos átomos e moléculas de polímeros e semicondutores levou ao desenvolvimento de novas tecnologias. A indústria farmacêutica cada vez mais utiliza o desenho de fármacos com técnicas computacionais – no qual as formas dos compostos e a distribuição dos elétrons exercem um papel crucial – para descobrir novos fármacos mais potentes. Neste capítulo, iremos estudar os princípios básicos dessa abordagem (Quadro 3.1).

Estudaremos aqui três modelos da forma molecular. O primeiro, mais primitivo, considera a forma das moléculas uma conseqüência da interação coulômbica entre núcleos e pares de elétrons. Os outros dois modelos são mais elaborados. Essas teorias descrevem a distribuição dos elétrons e sua participação na determinação da forma da molécula, em termos de descrições simplificadas dos orbitais disponíveis.

MODELO VSEPR

Nesta seção, construiremos empiricamente nossos modelos, isto é, com base em regras sugeridas por observações experimentais e não com base em princípios fundamentais. Uma vez identificadas as regras que funcionam para um certo número de moléculas, nós as resumiremos em um modelo da forma molecular e o usaremos para predizer a forma de outras moléculas. Trabalharemos em três etapas. Primeiramente, estabeleceremos o modelo básico para moléculas simples, sem pares isolados no átomo central. Depois, incluiremos os efeitos dos pares isolados. Por fim, exploraremos algumas das conseqüências da forma das moléculas em suas propriedades.

QUADRO 3.1 Fronteiras da Química: Fármacos Obtidos por Projeto e Descoberta

A procura por novos fármacos depende fundamentalmente da capacidade dos químicos orgânicos de sínteses. Devido à existência de muitos milhões de compostos, tomaria um tempo muito longo começar com os elementos e combiná-los de diferentes maneiras para, então, testá-los. Em vez disso, os químicos normalmente começam pela *descoberta de um novo fármaco*, isto é, a identificação e modificação de fármacos promissores que já existem, ou pelo *planejamento racional de fármacos*, isto é, a identificação das características de uma enzima, vírus, bactéria ou parasita, e o projeto de novos compostos que interajam com eles.

No descobrimento de um novo fármaco, o químico normalmente começa pela investigação dos compostos que já mostraram ter algum valor medicinal. Um bom caminho é a identificação de um *produto natural*, um composto orgânico encontrado na natureza, do qual se conhece características curativas. A Natureza é o melhor de todos os químicos de sínteses, com bilhões de compostos que se adequam a diferentes necessidades. O desafio é encontrar compostos que têm propriedades curativas. Essas substâncias podem ser encontradas de diferentes maneiras: aleatoriamente, a partir de uma coleção "cega" de amostras que serão testadas, ou coleções de amostras específicas, identificadas por curandeiros locais como tendo efeitos medicinais.

A observação das propriedades das plantas e dos animais podem guiar a procura aleatória. Como exemplo, se certos tipos de frutas permanecem frescas enquanto outras morrem ou secam, podemos esperar que as primeiras contenham agentes fungicidas. Um exemplo desse tipo de coleta é a cata de tunicados e esponjas no Caribe. Os químicos colhem as amostras mergulhando a partir de barcos utilizados para pesquisa (veja a Fig. F.1). As amostras são testadas para atividades antivirais e antitumorais em laboratórios químicos instalados nesses barcos. O medicamento antiviral didemnina-C e o anticancerígeno bryostatina 1 foram descobertos em organismos marinhos.

Uma bióloga examina uma planta em uma floresta tropical da América do Sul. A planta sintetiza produtos químicos que serão investigados por seu valor medicinal.

A rota guiada normalmente envolve o teste de um número menor de amostras porque o químico trabalha com um curandeiro local, antigos conhecimentos guiando a química moderna. Freqüentemente um etnobotânico, especialista nas plantas utilizadas pelos curandeiros, junta-se ao grupo de pesquisa. Esse processo economiza tempo para os cientistas e pode beneficiar os curandeiros e suas tribos. Medicamentos que foram descobertos dessa maneira incluem muitos fármacos contra o câncer e a malária, assim como agentes anticoagulantes, antibióticos e medicamentos para o coração e o sistema digestivo.

Uma vez determinadas as fórmulas empírica e molecular do composto ativo, é necessário definir suas fórmulas estruturais. Nesse ponto, inicia-se o trabalho de síntese. O químico pode identificar no material compostos de valor medicinal e encontrar uma maneira de *sintetizá-los*, ou seja, prepará-los no laboratório, para que eles estejam disponíveis nas grandes quantidades necessárias para os testes.

No planejamento racional de um novo medicamento, os químicos começam com o tumor ou o organismo que se intenciona erradicar com o fármaco. Virtualmente, todo o procedimento em células vivas depende de *enzimas* específicas, proteínas muito grandes com formas específicas. Normalmente existe um *sítio ativo* na enzima, ao qual somente certas moléculas podem ter acesso e reagir. Se a enzima que controla o crescimento do parasita ou bactéria puder ser identificada e sua estrutura conhecida, é possível projetar compostos que tenham acesso a seu sítio ativo e bloqueiem as reações. Os químicos que seguem essa rota começam pela identificação de enzimas-chave da bactéria ou parasita. Depois, eles determinam sua estrutura molecular. Programas de computador são utilizados para desenhar e planejar moléculas com estruturas que se ajustem ao sítio ativo. Os novos compostos são sintetizados e seus efeitos benéficos e colaterais são testados.

COMO VOCÊ PODE CONTRIBUIR? Apesar de todos os medicamentos já existentes, é sempre muito grande a necessidade de agentes quimioterápicos específicos, com poucos efeitos colaterais. Está, correntemente, em desenvolvimento a investigação de um grande número de produtos naturais e o desenho racional de novos agentes terapêuticos. A seleção de boas moléculas para o desenvolvimento de fármacos dentre o enorme número de compostos disponíveis precisa ser otimizada.

Exercício Relacionado: 3.69

Leitura complementar: D. Hart, "Designer drugs," *Science Spectra*, no. 8, 1997, p. 52. A. M. Rouhi, "Seeking drugs in natural products," *Chemical and Engineering News*, pper, "E pluribus product," *Modern Drug Discovery*, vol. 2, no. 1, 1999, pp. 55-60. J. Staunton and K. Weissman, "Medicines from nature," *The New Chemistry*, edited by N. Hall (Cambridge: Cambridge University Press, 2000), pp. 199-213.

3.1 Modelo VSEPR Básico

Muitas moléculas simples são formadas por um átomo central ao qual se unem os demais átomos. Elas têm a forma das figuras geométricas apresentadas na Figura 3.1. Assim, CH_4 (**1**) é tetraédrico, SF_6 (**2**) é octaédrico e PCl_5 (**3**) é uma bipirâmide trigonal. Em muitos casos, os ângulos de ligação, isto é, os ângulos entre as linhas retas que unem os núcleos ao átomo central, são fixados pela simetria da molécula. Assim, como se pode ver na Fig. 3.1, o ângulo HCH de CH_4 é 109,5° (o "ângulo do tetraedro"), os ângulos FSF de SF_6 são 90° e 180°, e os ângulos ClPCl

do PCl_5 são 90°, 120° e 180°. No caso das moléculas cujos ângulos de ligação não são determinados pela simetria, como as moléculas angulares ou em pirâmide trigonal, eles têm de ser determinados experimentalmente. O ângulo de ligação da molécula angular H_2O, por exemplo, é, experimentalmente, igual a 104,5°, e o ângulo da molécula NH_3, uma pirâmide trigonal, é 107°. A principal técnica experimental para determinar os ângulos de ligação de moléculas pequenas é a espectroscopia, especialmente as espectroscopias rotacional e vibracional. A difração de raios X é usada para moléculas maiores.

As estruturas de Lewis que encontramos no Capítulo 2 são representações em duas dimensões das ligações entre os átomos – sua conectividade – e, exceto nos casos mais simples, não traduzem o arranjo dos átomos no espaço. O **modelo da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência** (modelo VSEPR) amplia a teoria da ligação química de Lewis para explicar as formas das moléculas, adicionando regras que explicam os ângulos de ligação.

No modelo VSEPR, usaremos os ângulos de ligação experimentais que incluem o átomo central de moléculas simples, como os ângulos FBF de BF_3 ou o ângulo OCO de CO_2, para desenvolver um conjunto de regras que permitem a predição da forma de qualquer molécula pequena. Como os ângulos de ligação de moléculas simples são os que resultam da colocação dos pares de elétrons de ligação em posições o mais afastadas possível, podemos escrever nossa primeira regra: *as regiões de altas concentrações de elétrons se repelem* e, para reduzir ao máximo essa repulsão, *elas tendem a se afastar o máximo possível*, mantendo a mesma distância do átomo central (Fig. 3.2). Tendo identificado o arranjo que localiza os pares de elétrons na posição "mais distante" (ligações e pares isolados do átomo central), que é chamado de **arranjo dos elétrons** na molécula, determinamos a posição dos *átomos* e identificamos a forma da molécula, dando-lhe um nome de acordo com as formas da Fig. 3.1. Note que para nomear a fórmula molecular consideramos apenas a posição dos átomos, ignorando os pares isolados que possam estar presentes.

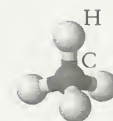
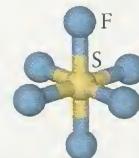
$BeCl_2$ é uma molécula com apenas dois átomos ligados ao átomo central. A estrutura de Lewis é :C̤̈l–Be–C̤̈l: e não existem pares isolados de elétrons no átomo central. A posição em que os pares ligantes e, conseqüentemente, os átomos de Cl, estão o mais afastados possível é quando eles encontram-se em lados opostos do átomo Be. Espera-se, então, que a molécula $BeCl_2$ seja linear, isto é, que o ângulo de ligação seja igual a 180° (4). Esta forma é confirmada experimentalmente.

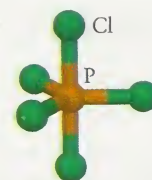
A molécula trifluoreto de boro, BF_3, tem a estrutura de Lewis mostrada em (5). Existem três pares ligantes no átomo central e não existem pares isolados. De acordo com o modelo VSEPR, para ficarem o máximo possível afastados, os três pares ligantes têm de estar nos vértices de um triângulo equilátero. O arranjo de elétrons é trigonal planar. Como um átomo de flúor liga-se a um dos pares de elétrons, a molécula BF_3 é trigonal planar (6) e os três ângulos FBF são iguais a 120°, um arranjo confirmado experimentalmente.

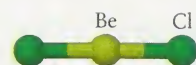
O metano, CH_4, tem quatro pares ligantes no átomo central. Para ficarem o mais afastado possível, os quatro pares devem estar em um arranjo tetraédrico em torno do átomo C. Como o arranjo de elétrons é tetraédrico e um átomo H liga-se a um dos pares de elétrons, espera-se que

H C

1 Metano, CH_4

F S

2 Hexafluoreto de enxofre, SF_6

Cl P

3 Pentacloreto de fósforo, PCl_5

A idéia do model VSEPR foi primeiro explorada pelos químicos ingleses Nevil Sidgwick e Herbert Powell e desenvolvida pelo químico canadense Ronald Gillespie.

Be Cl

4 Cloreto de berílio, $BeCl_2$

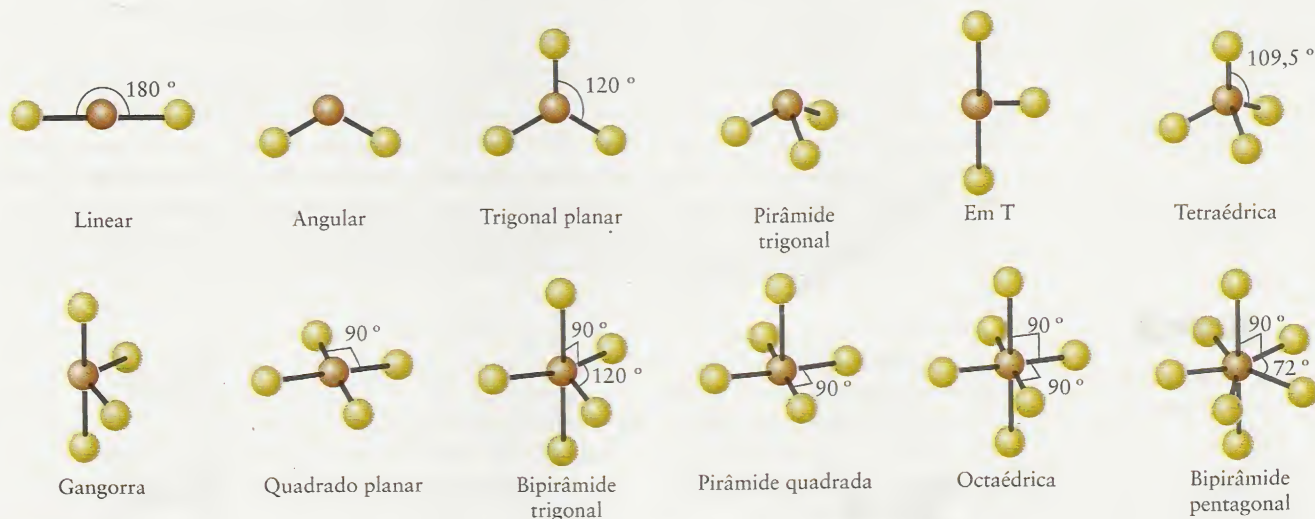



FIGURA 3.1 Nomes das formas de moléculas simples e seus ângulos de ligação. Os pares isolados não foram incluídos porque não são levados em consideração na identificação das formas moleculares.

180° Linear

120° Trigonal planar

109,5° Tetraédrica

90° 120° Bipirâmide trigonal

90° 90° Octaédrica

90° 72° Bipirâmide pentagonal

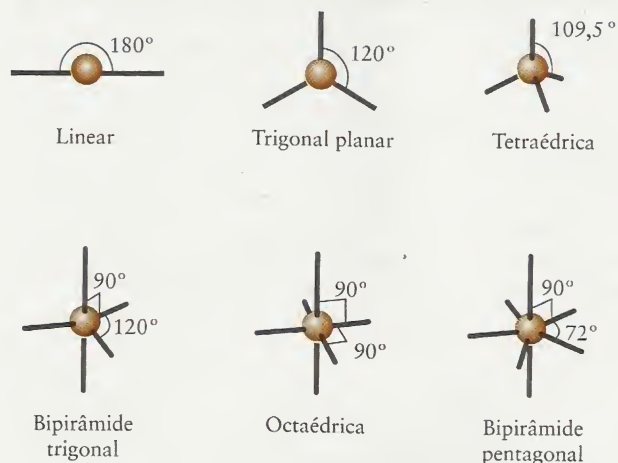
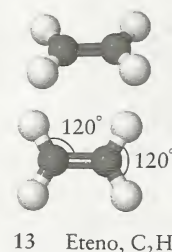
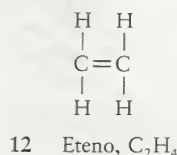
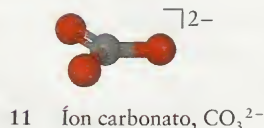
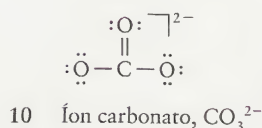
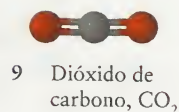
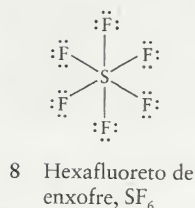
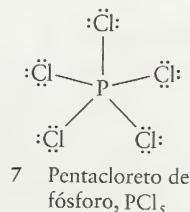
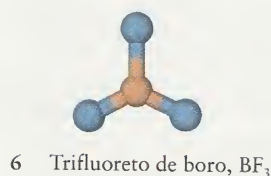
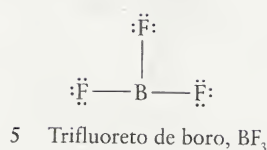



FIGURA 3.2 Posições, de duas a sete, das regiões de alta concentração de elétrons (átomos e pares isolados) ao redor de um átomo central. Essas regiões são representadas por linhas retas que partem do átomo central. Use este diagrama para identificar o arranjo dos elétrons de uma molécula e depois use a Fig. 3.1 para identificar sua forma a partir da localização dos átomos.

a molécula seja tetraédrica (veja 1), com ângulos de ligação 109,5°. Esta é a forma encontrada experimentalmente.

Na molécula de pentacloreto de fósforo, PCl_5 (7), existem cinco pares ligantes e nenhum par isolado no átomo central. De acordo com o modelo VSEPR, os cinco pares e os átomos a que eles se ligam devem estar afastados o máximo possível, em um arranjo de bipirâmide trigonal (veja Fig. 3.2). Neste arranjo, três átomos estão nos cantos de um triângulo equilátero e os outros dois, acima e abaixo do plano formado pelo triângulo (veja 3). Esta estrutura tem três ângulos de ligação diferentes. Os ângulos de ligação do plano equatorial são iguais a 120°, o ângulo entre os átomos axiais e equatoriais é 90° e o ângulo axial ClPCl é 180°. Esta estrutura também é confirmada experimentalmente.

A molécula de hexafluoreto de enxofre, SF_6, tem seis átomos ligados ao átomo central S, que não tem pares isolados (8). De acordo com o modelo VSEPR, o arranjo de elétrons é octaédrico, com quatro pares nos vértices de um quadrado planar e os dois outros pares acima e abaixo do plano do quadrado (veja a Fig. 3.2). Um átomo F está ligado a cada par de elétrons e prediz-se uma molécula octaédrica. Os ângulos de ligação são iguais a 90° ou 180° e todos os átomos F são equivalentes.

A segunda regra do modelo VSEPR é que *não existe distinção entre ligações simples ou múltiplas*. Uma ligação múltipla é tratada como uma só região de alta concentração de elétrons. Os dois pares de elétrons de uma ligação dupla permanecem juntos e repelem outras ligações ou pares isolados como se fossem uma unidade. Os três pares de elétrons de uma ligação tripla também ficam juntos e agem como uma única região de alta concentração de elétrons. Assim, a molécula de dióxido de carbono, :Ö–Ö=Ö, tem estrutura semelhante à da molécula $BeCl_2$, mesmo com as ligações duplas (9). Uma das estruturas de Lewis do íon carbonato, CO_3^{2-}, é mostrada em (10). Os dois pares de elétrons da ligação dupla são tratados como uma unidade e a forma resultante, (11), é trigonal planar.

A terceira regra estabelece que, *quando existe mais de um átomo central, as ligações de cada átomo são tratadas independentemente*. Como exemplo, vamos predizer a forma de uma molécula de eteno (etileno), $CH_2=CH_2$. Existem dois centros a serem considerados no eteno: os dois átomos de carbono. O primeiro passo é escrever a estrutura de Lewis (12). Cada átomo de carbono tem três regiões de concentração de elétrons: duas ligações simples e uma ligação dupla. Não existem pares isolados. O arranjo ao redor de cada átomo de carbono é, então, trigonal planar. Assim, podemos predizer que os ângulos HCH e HCC serão iguais a 120° (13). Este modelo é confirmado experimentalmente.

5 Trifluoreto de boro, BF_3

6 Trifluoreto de boro, BF_3

7 Pentacloreto de fósforo, PCl_5

8 Hexafluoreto de enxofre, SF_6

9 Dióxido de carbono, CO_2

10 Íon carbonato, CO_3^{2-}

11 Íon carbonato, CO_3^{2-}

12 Eteno, C_2H_4

120° 120°

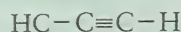
13 Eteno, C_2H_4

EXEMPLO 3.1 **Predição da forma de uma molécula que não tem pares isolados no átomo central**

Prediga a forma de uma molécula de etino (acetileno), HC≡CH.

ESTRATÉGIA Escreva a estrutura de Lewis e identifique o arranjo dos pares de elétrons ao redor de cada átomo "central" (neste caso, os dois átomos C), de maneira a minimizar as repulsões. Trate cada ligação múltipla como uma única unidade. Identifique a forma da molécula (se necessário, consulte a Figura 3.2).

SOLUÇÃO

Etapa 1 Escreva a estrutura de Lewis da molécula. HC−C≡C−H

Etapa 2 Identifique o arranjo de elétrons em volta de cada (um átomo "central". Linear: Cada átomo C liga-se a dois outros átomos H e um C) e não existem pares isolados.

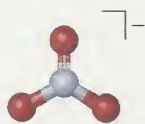
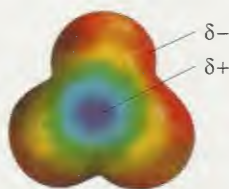
Etapa 3 Identifique o arranjo dos átomos ao redor de cada átomo C. Linear (14).

TESTE 3.1A Prediga a forma da molécula do pentafluoreto de arsênio, AsF_5.

[*Resposta*: Bipirâmide trigonal]

TESTE 3.1B Prediga a forma da molécula do formaldeído, CH_2O.

14 Etino, C_2H_2

Como, no modelo VSEPR, tratamos ligações simples e múltiplas como equivalentes, não importa que estruturas de Lewis contribuem para a estrutura de ressonância que estamos considerando. Embora possamos, por exemplo, escrever várias estruturas de Lewis diferentes para o íon nitrato, todas elas terão três regiões de concentração de elétrons ao redor do átomo central, N, e espera-se, para qualquer uma delas uma estrutura trigonal planar (15). Este resultado, isto é, que as três ligações N—O são equivalentes, é confirmado experimentalmente porque as três têm o mesmo comprimento e os três ângulos de ligação são idênticos. Ele é também confirmado pelo cálculo: um diagrama elpot (um mapa de potencial eletrostático, Seção C) mostra a simetria da distribuição eletrônica calculada (16). A equivalência das três ligações é o que se esperaria de um híbrido de ressonância.

Lembre-se, da Seção C, que as cores vermelhas indicam potencial negativo (acúmulo de elétrons) e que as cores azuis indicam potencial positivo (deficiência em elétrons).

15 Íon nitrato, NO_3^-

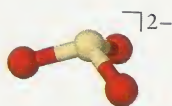
δ−
δ+

16 Íon nitrato

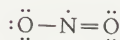
De acordo com o modelo VSEPR, as regiões de alta concentração de elétrons se posicionam de forma a ficar o mais longe possível. Os pares de elétrons de uma ligação múltipla são tratados como uma única unidade. A forma da molécula é identificada pela posição de seus átomos.

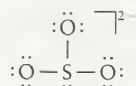
3.2 Moléculas com Pares de Elétrons Isolados no Átomo Central

Os pares de elétrons isolados do átomo central de uma molécula são regiões de densidade de elétrons elevada e devem ser considerados na identificação da forma molecular. Para ajudar a predição da forma das moléculas, usaremos a "fórmula VSEPR" geral AX_nE_m, para identificar as diferentes combinações de átomos e pares isolados ligados ao átomo central. A representa um átomo central, X um átomo ligado e E um par isolado. A molécula BF_3, que contém três átomos de flúor ligados e nenhum par isolado em B, é um exemplo de uma espécie AX_3. O íon sulfito, SO_3^{2-} (17), que tem um par de elétrons isolados, é um exemplo de espécie AX_3E. As moléculas que têm a mesma fórmula VSEPR têm essencialmente o mesmo arranjo de elétrons e a mesma forma. Assim, ao reconhecer a fórmula, podemos predizer imediatamente a forma (mas não necessariamente a valor numérico preciso dos ângulos de ligação).

$$\left[:\ddot{O}-\ddot{S}(-\ddot{O}:)-\ddot{O}:\right]^{2-}$$

17 Íon sulfito, SO_3^{2-}

18 Íon sulfito, SO_3^{2-}

$:\ddot{O}-\dot{N}=\ddot{O}$

19 Dióxido de nitrogênio, NO_2

20 Dióxido de nitrogênio, NO_2

Ao decidir o arranjo eletrônico em uma molécula AX_nE_m, não distinguimos entre pares ligantes e pares isolados: todas as ligações (simples e múltiplas) e pares isolados são regiões de alta concentração de elétrons. Se não existirem pares isolados no átomo central (uma molécula AX_n), cada região de alta concentração de elétrons tem um átomo ligado e a forma é a mesma do arranjo de elétrons. Se pares isolados de elétrons estão presentes, a forma da molécula é diferente da do arranjo de elétrons, porque somente as posições dos átomos ligados são levadas em consideração na determinação da forma. As quatro regiões de alta concentração de elétrons em SO_3^{2-} estarão suficientemente afastadas se adotarem o arranjo tetraédrico (veja a Fig. 3.2). Todavia, a *forma* do íon é determinada somente pela localização dos átomos. Como três dos vértices do tetraedro estão ocupados pelos átomos e uma é ocupada pelo par isolado, o íon SO_3^{2-} é uma pirâmide trigonal (**18**). Todos os pares de elétrons, ligantes ou não, são incluídos na descrição do arranjo de elétrons. Todavia, *somente as posições dos átomos são consideradas quando descrevemos a forma de uma molécula.*

Um elétron desemparelhado também é uma região de alta densidade de elétrons e deve ser tratado como um par isolado na determinação da forma da molécula. Assim, radicais como NO_2 têm um elétron não-ligante. Logo, NO_2 (**19**) tem um arranjo trigonal planar de elétrons (incluindo o elétron desemparelhado de N), mas sua forma é angular (**20**).

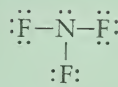
EXEMPLO 3.2 Predição da forma de uma molécula com pares isolados

Prediga (a) o arranjo dos elétrons e (b) a forma da molécula trifluoreto de nitrogênio, NF_3.

ESTRATÉGIA (a) Para o arranjo dos elétrons, desenhe a estrutura de Lewis e use o modelo VSEPR para decidir como os pares ligantes e os pares isolados se arranjam ao redor do átomo central (nitrogênio) (se necessário, consulte a Figura 3.2). (b) Identifique a forma da molécula a partir da arranjo dos átomos, como na Figura 3.1.

SOLUÇÃO

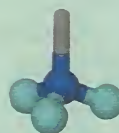
Etapa 1 Desenhe a estrutura de Lewis.

$:\ddot{F}-\ddot{N}(-\ddot{F}:)-\ddot{F}:$

Etapa 2 Conte as ligações e pares isolados do átomo central.

O átomo central N tem um par de elétrons e três ligações – quatro regiões de alta densidade de elétrons.

Etapa 3 Determine o arranjo de elétrons.

Tetraédrico

Etapa 4 Identifique a forma considerando apenas os átomos.

Os três átomos ligados a N formam uma pirâmidetrigonal. Observe que somente quando usamoseste tipo de representação nós mostramos o par de elétrons explicitamente.

As medidas espectroscópicas confirmam a predição de que a molécula NF_3 é uma pirâmide trigonal.

TESTE 3.2A Prediga (a) o arranjo dos elétrons e (b) a forma da molécula IF_5.

[*Resposta*: (a) Octaédrica; (b) pirâmide quadrada]

TESTE 3.2B Prediga (a) o arranjo de elétrons e (b) a forma da molécula SO_2.

Até agora, tratamos os pares isolados como equivalentes às ligações, mas será que isso é razoável? Previmos, por exemplo, que o arranjo dos elétrons do íon SO_3^{2-} é tetraédrico e, por is-

so, deveríamos esperar ângulos OSO de 109,5°. No entanto, sabe-se experimentalmente que, embora o íon sulfito tenha estrutura de pirâmide trigonal, o ângulo de ligação é de apenas 106° (21). Dados experimentais como estes mostram que o modelo VSEPR como ele foi descrito é incompleto e pode ser melhorado.

A regra final do modelo VSEPR procura incluir a diferença entre pares isolados e pares de ligação. Como os ângulos de ligação de moléculas com pares isolados são sistematicamente menores do que o esperado, *os pares isolados devem ser tratados no modelo VSEPR como exercendo maior repulsão do que os pares de ligação*. Uma possível explicação deste efeito é que a nuvem eletrônica de um par ligante não pode cobrir um volume tão grande como a de um par isolado, porque o par ligante é atraído simultaneamente por dois átomos e não por um só (Fig. 3.3). Em resumo, o modelo VSEPR oferece predições razoáveis se adotarmos a regra de que a repulsão é exercida na seguinte ordem:

Par isolado-par isolado > par isolado-par ligante > par ligante-par ligante

Obtém-se a energia mais baixa quando os pares isolados estão em posições as mais afastadas possível. A energia também é mais baixa se os átomos ligados ao átomo central estiverem afastados dos pares isolados, ainda que isto os aproxime uns dos outros.

Nosso modelo melhorado ajuda a explicar o ângulo de ligação do íon sulfito, AX_3E. Os pares de elétrons adotam um arranjo tetraédrico ao redor do átomo S. No entanto, o par isolado exerce uma forte repulsão sobre os elétrons ligantes, forçando-os a se aproximar. Como resultado desse ajuste de posições, o ângulo OSO se reduz do ângulo do tetraedro regular, 109,5°, para os 106° observados experimentalmente.

Podemos, agora, descrever o modelo VSEPR revisto:

- Regiões de alta concentração de elétrons ocupam posições que as afastam o máximo possível.
- Todas as ligações se repelem da mesma maneira, independentemente de serem simples, duplas ou triplas.
- A ligação em torno de um átomo central não depende do número de "átomos centrais" da molécula.
- Os pares de elétrons isolados contribuem para a forma da molécula, embora eles não sejam incluídos na descrição da forma molecular.
- Os pares de elétrons isolados exercem uma repulsão maior do que os pares de elétrons de ligação e tendem a comprimir os ângulos de ligação.

Note que, embora o modelo VSEPR possa predizer a *direção* da distorção, ele não pode predizer sua *extensão*. Podemos predizer que, em qualquer espécie AX_3E, o ângulo será menor do que 109,5°, mas não podemos predizer o valor real, que deve ser medido experimentalmente ou calculado resolvendo-se a equação de Schrödinger numericamente em um computador.

TESTE 3.3A (a) Dê a fórmula VSEPR da molécula NH_3. Prediga (b) o arranjo de elétrons e (c) a forma.

[*Resposta*: (a) AX_3E; (b) tetraédrica; (c) pirâmide trigonal (22, L.P. = par isolado), ângulo HNH menor do que 109,5°]

TESTE 3.3B (a) Dê a fórmula VSEPR de um íon ClO_2^-. Prediga (b) o arranjo de elétrons e (c) a forma.

O modelo VSEPR também permite predizer a posição que o par isolado ocupa. Assim, o arranjo dos elétrons de uma molécula ou íon AX_4E, como o IF_4^+, é uma bipirâmide trigonal, mas existem duas posições possíveis para o par isolado. Um **par isolado axial** encontra-se no eixo da molécula, onde ele repele fortemente três pares de elétrons. Entretanto, um **par isolado equatorial** encontra-se no equador da molécula, no plano perpendicular ao eixo da molécula, onde ele repele fortemente dois pares de elétrons (Fig. 3.4). Por isso, obtém-se menor energia quando o par isolado está na posição equatorial, produzindo uma molécula com forma de balanço. Uma molécula AX_3E_2, como ClF_3, também tem um arranjo de bipirâmide trigonal de pares de elétrons, mas dois dos pares são pares isolados. Estes dois pares estarão o mais afastados possível se ocuparem duas das três posições equatoriais, porém, um pouco mais afastados um do outro. O resultado é uma molécula em forma de T (Fig. 3.5). Agora, vejamos uma molécula AX_4E_2, que tem um arranjo octaédrico dos pares de elétrons, dois dos quais são pa-

106° $2-$

21 Íon sulfito, SO_3^{2-}

Par isolado

Átomo

Pares de ligação

FIGURA 3.3 Possível explicação do maior efeito de repulsão dos pares isolados em comparação aos elétrons de ligação. Um par isolado é menos restrito do que os pares ligantes e ocupa um volume maior. Os pares ligantes (e seus átomos) se afastam dos pares isolados para reduzir a repulsão.

LP

107°

22 Amônia, NH_3

(a) (b)

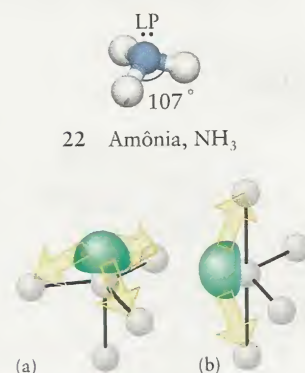



FIGURA 3.4 (a) Um par isolado na posição axial está próximo de três átomos equatoriais, enquanto (b) na posição equatorial, ele está próximo somente de dois átomos. O último arranjo é mais favorável.

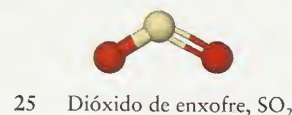
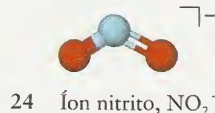
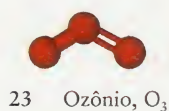
FIGURA 3.5 Dois pares isolados em uma molécula AX_3E_2 adotam posições equatoriais e se afastam ligeiramente um do outro. Como resultado, a molécula tem a forma aproximada de um T.

res isolados. Os dois pares estarão mais distantes se estiverem em posições opostas, levando a uma molécula em um arranjo quadrado planar (Fig. 3.6).

Todas as moléculas que têm a mesma fórmula VSEPR têm sempre a mesma forma, embora os ângulos de ligação possam ser um pouco diferentes. Por exemplo, O_3 é uma espécie AX_2E (:Ö–Ö=Ö). Ele tem um arranjo de elétrons trigonal planar e uma forma molecular angular (23). O íon nitrito, NO_2^-, tem a mesma fórmula geral ([:Ö–N̈=Ö]⁻) e a mesma forma (24). O mesmo ocorre com odióxido deenxofre, SO_2 (:Ö–S̈=Ö, 25).

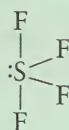
23 Ozônio, O_3

24 Íon nitrito, NO_2^-

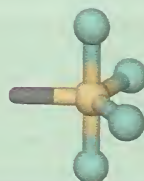
25 Dióxido de enxofre, SO_2

EXEMPLO 3.3 Amostra de exercício: Predição da forma de uma molécula

Prediga a forma da molécula de tetrafluoreto de enxofre, SF_4.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Desenhe a estrutura de Lewis.

Etapa 2 Determine o arranjo de elétrons.

Existem cinco regiões de alta densidade de elétrons. O par isolado ocupa uma posição equatorial, logo o arranjo de elétrons é o de uma bipirâmide trigonal.

Etapa 3 Identifique a forma básica.

Para reduzir as repulsões dos pares de elétrons, o par isolado ocupa uma posição equatorial. Como outras moléculas AX_4E, SF_4 tem a forma de um balanço. Note que mostramos o par de elétrons neste tipo de representação.

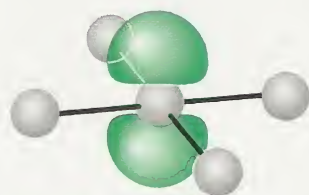



FIGURA 3.6 Arranjo quadrado planar dos átomos em uma molécula AX_4E_2: os dois pares isolados estão mais distantes quando se encontram em lados opostos do átomo central.

CAIXA DE FERRAMENTAS 3.1

COMO USAR O MODELO VSEPR

BASE CONCEITUAL

Regiões de alta concentração de elétrons – ligações e pares isolados de um átomo central de uma molécula – se rearranjam de modo a reduzir as repulsões mútuas.

PROCEDIMENTO

O procedimento geral para predizer a forma de uma molécula é o seguinte:

Etapa 1 Determine quantos pares de elétrons de ligação e pares isolados estão presentes no átomo central escrevendo a estrutura de Lewis da molécula.

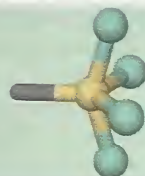
Etapa 2 Identifique o arranjo de alétrons, tratando uma ligação múltipla como se fosse uma ligação simples (veja a Fig. 3.2).

Etapa 3 Localize os átomos e classifique a forma molecular (de acordo com a Figura 3.1).

Etapa 4 Permita que a molécula se distorça até que os pares isolados estejam o mais distante possível uns dos outros e dos pares ligantes. A repulsão ocorre de acordo com a seguinte ordem:

Par isolado-par isolado > par isolado-par ligante > par ligante-par ligante

O Exemplo 3.3 mostra como usar este procedimento. Observe este procedimento nos Exemplos 2.3 e 2.4.

Etapa 4 Permita distorções.

A energia se reduz ainda mais se os átomos se movem ligeiramente para longe do par isolado.

Esta forma (que se parece com um balanço ligeiramente torcido) é a determinada experimentalmente.

TESTE 3.4A Prediga a forma do íon I_3^-.

[*Resposta*: Linear]

TESTE 3.4B Prediga a forma da molécula tetrafluoreto de xenônio, XeF_4.

Nas moléculas que têm pares isolados ou um elétron desemparelhado no átomo central, os elétrons de valência contribuem para o arranjo de elétrons que determina a forma da molécula, mas são ignorados na identificação da forma. Os pares isolados distorcem a forma da molécula para reduzir as repulsões entre pares isolados e pares ligantes.

3.3 Moléculas Polares

Vimos, na Seção 2.13, que uma ligação covalente polar, na qual os elétrons não estão igualmente distribuídos, tem momento de dipolo diferente de zero. Uma **molécula polar** é uma molécula com momento de dipolo diferente de zero. Todas as moléculas *diatômicas* são polares se suas ligações forem polares. Um molécula de HCl, com sua ligação covalente polar ($^{\delta+}H-Cl^{\delta-}$) é uma molécula polar. O momento de dipolo, igual a 1,1 D, é típico de moléculas diatômicas polares (Tabela 3.1). Todas as moléculas diatômicas formadas por átomos de elementos diferentes têm alguma polaridade. Uma **molécula apolar** é uma molécula cujo momento de dipolo elétrico é igual a zero. Todas as **moléculas diatômicas homonucleares**, como O_2, N_2 ou Cl_2, são apolares devido a suas ligações apolares.

No caso de moléculas poliatômicas, é importante fazer a distinção entre uma *molécula* polar e uma *ligação* polar. Como os momentos de dipolo têm direção, podemos tratar o momento associado a uma ligação como um vetor. Ainda que as ligações de uma molécula poliatômica possam ser polares, a molécula *como um todo* será apolar se os dipolos das ligações individuais se cancelarem. Assim, os dois dipolos $^{\delta+}C-O^{\delta-}$ do dióxido de carbono, uma molécula linear, apontam para direções opostas e se cancelam (26). Como resultado, CO_2 é uma molécula apolar, mesmo com duas ligações polares. O diagrama de potencial eletrostático (27) ilustra esta conclusão. No caso da água, ao contrário, os dois dipolos $^{\delta+}C-O^{\delta-}$ formam um ângulo de 104,5° entre si e não se cancelam. Por isto, H_2O é uma molécula polar (28). A polaridade é uma das razões pelas quais a água é um solvente tão bom para compostos iônicos.

A forma de uma molécula define sua polaridade. Os átomos e as ligações são os mesmos para o *cis*-dicloro-eteno (29) e o *trans*-dicloro-eteno (30), mas neste último caso as ligações

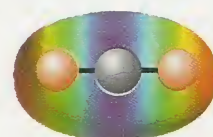
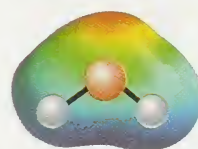
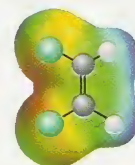
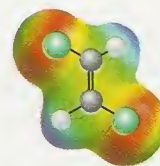
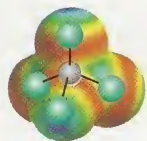
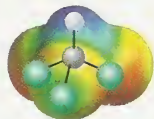
26 Dióxido de carbono, CO_2

27 Dióxido de carbono, CO_2

28 Água, H_2O

29 *cis*-Dicloro-eteno, $C_2H_2Cl_2$

30 *trans*-Dicloro-eteno $C_2H_2Cl_2$

TABELA 3.1 Momentos de Dipolo de Moléculas Selecionadas

Molécula	Momentos de Dipolo (D)	Molécula	Momentos de Dipolo (D)
HF	1,91	PH_3	0,58
HCL	1,08	AsH_3	0,20
HBr	0,80	SbH_3	0,12
HI	0,42	O_3	0,53
CO	0,12	CO_2	0
CIF	0,88	BF_3	0
NaCl*	9,00	CH_4	0
CsCl*	10,42	*cis*-CHCl=CHCL	1,90
H_2O	1,85	*trans*-CHCL=CHCL	0
NH_3	1,47		

*Para pares de íons na fase gás, não o sólido iônico.

31 Tetracloro-metano, CCl_4

32 Tetracloro-metano, $CHCl_3$

C—Cl apontam para direções opostas e os dipolos (que estão sobre as ligações C—Cl) se cancelam. Assim, enquanto o *cis*-dicloro-etano é polar, o *trans*-dicloro-eteno é apolar.

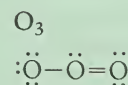
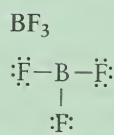
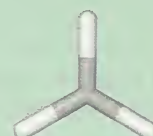
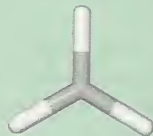
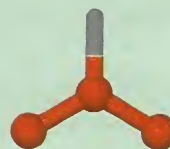
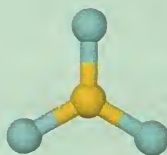
Se os quatro átomos ligados ao átomo central de uma molécula tetraédrica forem iguais, como no tetracloro-metano (tetracloreto de carbono), CCl_4 (**31**), os momentos de dipolo se cancelam e a molécula é apolar. Pode-se imaginar os quatro momentos de dipolo associados às ligações como vetores que apontam para os átomos terminais, mais eletronegativos e o momento de dipolo molecular como a soma vetorial, em três dimensões, desses momentos de dipolo. Por outro lado, se um ou mais átomos terminais forem substituídos por átomos diferentes, como no tricloro-metano (clorofórmio), $CHCl_3$, ou por pares isolados, como no caso do NH_3, então os momentos de dipolo associados às ligações não são todos iguais e não se cancelam. Por isso, a molécula $CHCl_3$ é polar (**32**).

Em geral, as moléculas em que a soma vetorial dos momentos de dipolo é zero são apolares. Essas moléculas têm arranjos muito simétricos de ligações polares (Fig. 3.7).

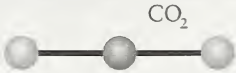
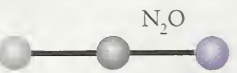
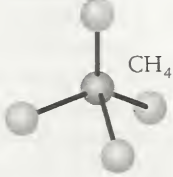
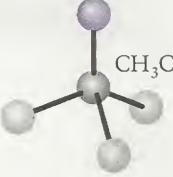
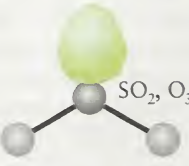
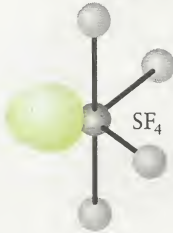
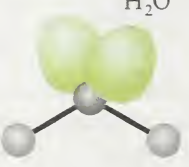
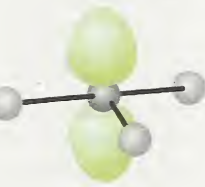
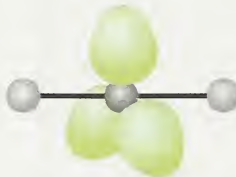
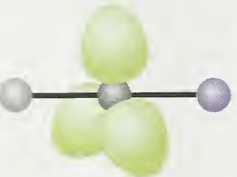
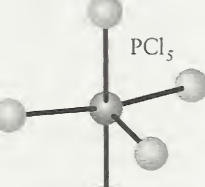
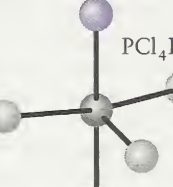
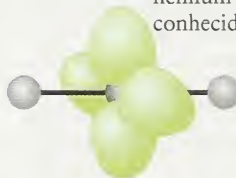
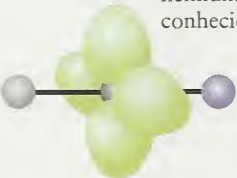
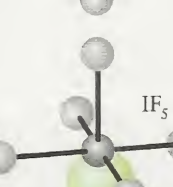
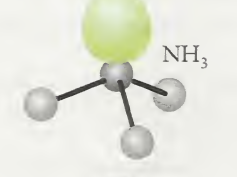
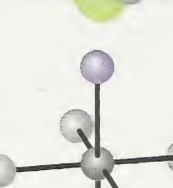
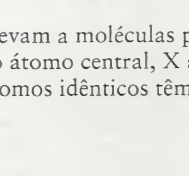
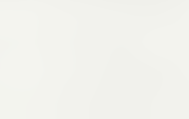
EXEMPLO 3.4 **Predição do caráter polar de uma molécula**

Diga se (a) uma molécula de trifluoreto de boro, BF_3, e (b) uma molécula de ozônio, O_3, são polares.

ESTRATÉGIA É preciso determinar, em cada caso, a forma da molécula utilizando o modelo VSEPR e, então, verificar se a simetria da molécula provoca o cancelamento dos momentos de dipolo associados às ligações. Se necessário, consulte a Figura 3.7.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Desenhe a estrutura de Lewis.	BF_3 :F̤—B—F̤: | :F̤:	O_3 :Ö—Ö=Ö
Etapa 2 Determine o arranjo de elétrons.		
Etapa 3 Identifique a fórmula VSEPR.	AX_3	AX_2E
Etapa 4 Dê nomes às formas moleculares.		
Etapa 5 Identifique a polaridade.	Apolar: A simetria faz com que os três dipolos B-F se cancelem.	Polar: Os dipolos não se cancelam.

Este exemplo mostra que uma molécula *poli*atômica homonuclear pode ser polar.

TESTE 3.5A Verifique se estas moléculas são polares ou apolares: (a) SF_4, (b) SF_6.

[*Resposta*: (a) Polar; (b) apolar]

TESTE 3.5B Verifique se estas moléculas são polares ou apolares: (a) PCl_5, (b) IF_3.

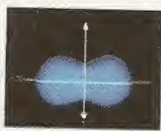
Uma molécula diatômica é polar se a ligação for polar. Uma molécula poliatômica é polar se tiver ligações polares orientadas no espaço, de maneira que os momentos de dipolo associados às ligações não se cancelem.

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

No modelo de Lewis das ligações químicas, cada par de elétrons ligantes está localizado entre dois átomos ligados, isto é, trata-se de um *modelo com os elétrons localizados*. Sabemos, no entanto, a partir da dualidade onda-partícula do elétron (Seções 1.3–1.5), que a posição de

Tipo VSEPR	Apolar	Polar
AX_2	CO_2	N_2O
AX_2E		SO_2, O_3
AX_2E_2		H_2O
AX_2E_3	I_3^-, XeF_2	$BrIF^-$
AX_2E_4	nenhum conhecido	nenhum conhecido
AX_3	BF_3	$COCl_2$
AX_3E		NH_3
AX_3E_2		ClF_3

Tipo VSEPR	Apolar	Polar
AX_4	CH_4	CH_3Cl
AX_4E		SF_4
AX_4E_2	XeF_4	
AX_5	PCl_5	PCl_4F
AX_5E		IF_5
AX_6	SF_6	

FIGURA 3.7 Arranjos de átomos que levam a moléculas polares e apolares. Na notação, A refere-se ao átomo central, X a um átomo ligado e E a um par isolado. Os átomos idênticos têm a mesma cor, e átomos ligados de cores diferentes são de elementos distintos. Os lobos verdes correspondem aos pares isolados de elétrons.

Como estão distribuídos os elétrons de uma molécula de hidrogênio?

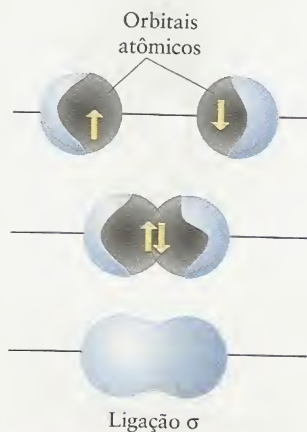
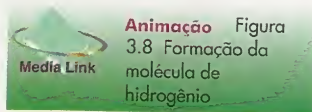
Orbitais atômicos

Ligação σ

FIGURA 3.8 Quando os elétrons de spins opostos (representados como ≠ e Ø) em orbitais 1*s* de dois hidrogênios se emparelham e os orbitais *s* se superpõem, eles formam uma ligação s, aqui representada pela superfície limite da nuvem eletrônica. A nuvem tem simetria cilíndrica ao redor do eixo internuclear e se espalha sobre os dois núcleos. Nas ilustrações deste texto as ligações σ estão normalmente em azul.

Animação Figura 3.8 Formação da molécula de hidrogênio — Media Link

Por convenção, a direção da ligação define o eixo *z*.

um elétron em um átomo não pode ser descrita de forma precisa, mas somente em termos da probabilidade de encontrá-lo em algum lugar do espaço definido pelo orbital. O mesmo princípio se aplica aos elétrons nas moléculas, exceto que o volume sobre o qual os elétrons se distribuem é maior.

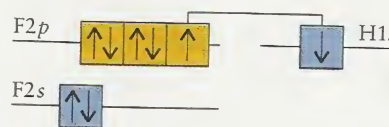
A primeira descrição da ligação covalente em termos de orbitais atômicos foi feita por Walter Heitler, Fritz London, John Slater e Linus Pauling, no fim dos anos 20. Ela é chamada de **teoria da ligação de valência** (teoria VB). Esta teoria é um modelo quantomecânico da distribuição dos elétrons pelas ligações que ultrapassa a teoria de Lewis e o modelo VSEPR, e permite o cálculo numérico dos ângulos e dos comprimentos de ligação. Não vamos descrever a metodologia de cálculo, que é muito complicada, porém vamos examinar alguns conceitos qualitativos. Esses conceitos de ligação estão constantemente presentes na linguagem da química.

3.4 Ligações Sigma e Pi

Comecemos com H_2, a molécula mais simples de todas. Examinemos os dois átomos de hidrogênio que a formam. Um átomo de hidrogênio no estado fundamental tem um elétron no orbital 1*s*. Na teoria da ligação de valência supomos que, quando os dois átomos H se aproximam, o par de elétrons 1*s* (descritos como ↑↓, como na discussão da estrutura atômica na Seção 1.9) e os orbitais atômicos se fundem (Fig. 3.8). A distribuição de elétrons resultante apresenta a forma de uma salsicha, tem densidade eletrônica acumulada entre os núcleos e é chamada de **ligação σ** (ligação sigma). Formalmente, uma ligação σ não tem um plano nodal no eixo internuclear. A molécula de hidrogênio é mantida por uma ligação σ. A fusão dos dois orbitais atômicos é chamada de **superposição** de orbitais. Um ponto importante a ter em mente é que quanto maior for a superposição dos orbitais, mais forte é a ligação.

Ligações semelhantes, do tipo σ, ocorrem nos halogenetos de hidrogênio. Assim, antes da combinação dos átomos H e F para formar fluoreto de hidrogênio, um elétron desemparelhado do átomo de flúor ocupa um orbital $2p_z$ e o elétron desemparelhado do átomo de hidrogênio ocupa um orbital 1*s*. Estes são os dois elétrons que se emparelham para formar a ligação (33). O emparelhamento ocorre quando os orbitais que eles ocupam se superpõem e se fundem em uma nuvem que se espalha pelos dois átomos (Fig. 3.9). Quando vista de lado, a ligação resultante tem forma mais complicada do que a das ligações σ de H_2. No entanto, a ligação é muito semelhante – formalmente, ela não tem planos nodais – quando observada através do eixo internuclear (*z*). Assim, ela é também uma ligação σ. Todas as ligações covalentes *simples* são ligações σ.

F2*p* ↑↓ ↑↓ ↑ — H1*s* ↓

F2*s* ↑↓

33 Fluoreto de hidrogênio, HF

Encontraremos um tipo diferente de ligação na molécula de nitrogênio, N_2. Existe um elétron desemparelhado em cada um dos três orbitais 2*p* de cada átomo (34). Todavia, quando tentamos alinhá-los e formar três ligações, somente um dos três orbitais de cada átomo pode se superpor cabeça-cabeça para formar uma ligação σ (Fig. 3.10). Dois dos orbitais 2*p*

1*s* $2p_z$

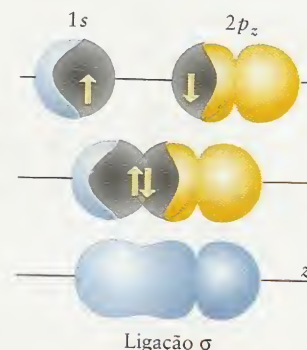
z

Ligação σ

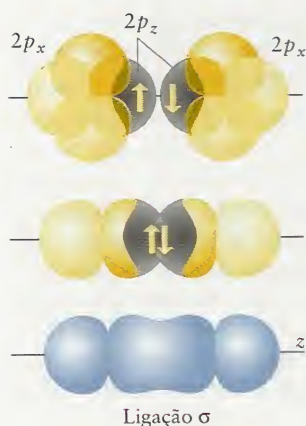
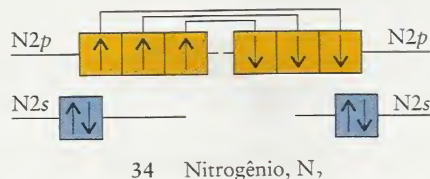
FIGURA 3.9 Uma ligação s também pode ser formada pelo emparelhamento de elétrons de orbitais 1s e $2p_z$ (em que *z* é a direção do eixo internuclear). Os dois elétrons da ligação se espalham por toda a região do espaço ao redor da superfície limite.

Ligação σ

FIGURA 3.10 Uma ligação s forma-se no emparelhamento de spins de elétrons em dois orbitais $2p_z$ de átomos vizinhos. Até o momento, estamos ignorando as interações de quaisquer orbitais $2p_x$ (e $2p_y$), que também contêm elétrons desemparelhados mas não podem formar ligações σ. O par de elétrons pode estar em qualquer lugar da superfície mostrada no diagrama da parte inferior da figura. Note que o plano nodal do orbital p_z continua a existir na ligação σ.

Ligação π

FIGURA 3.11 Uma ligação p forma-se quando elétrons de dois orbitais $2p$ se emparelham e a superposição se dá lateralmente. O diagrama do meio representa a densidade da nuvem de elétrons resultante; o diagrama inferior, a superfície limite correspondente. Apesar da forma complicada da ligação, com dois lobos, ela é ocupada por um par de elétrons e conta como uma única ligação. Neste texto, as ligações π estão usualmente em amarelo.

de cada átomo ($2p_x$ e $2p_y$) são perpendiculares ao eixo internuclear e cada um deles contém um elétron desemparelhado (Fig. 3.11, parte superior). Quando esses elétrons, um em cada orbital p do par de átomos N, se emparelham, seus orbitais só podem se superpor lado-a-lado. Este tipo de superposição leva a uma **ligação π**, uma ligação em que os dois elétrons estão em dois lobos, um de cada lado do eixo internuclear (Fig. 3.11, parte inferior). Formalmente, uma ligação π tem um único plano nodal sobre o eixo internuclear. Embora uma ligação π tenha densidade eletrônica nos dois lados do eixo internuclear, existe só *uma* ligação, na qual a nuvem de elétrons tem *dois* lobos, como acontece com o orbital p, que é um orbital com dois lobos. Em uma molécula com duas ligações π, como N_2, as densidades eletrônicas das duas ligações π se fundem e os dois átomos parecem rodeados por um cilindro de densidade eletrônica (Fig. 3.12).

34 Nitrogênio, N_2

Podemos generalizar estes exemplos até a descrição de espécies com ligações múltiplas, de acordo com a teoria de ligação de valência:

Uma **ligação simples** é uma ligação σ.

Uma **ligação dupla** é uma ligação σ mais uma ligação π

Uma **ligação tripla** é uma ligação σ mais duas ligações π.

TESTE 3.6A Quantas ligações σ e quantas ligações π existem em (a) CO_2, (b) CO?

[*Resposta*: (a) Duas σ e duas π(b) uma σ e duas π]

TESTE 3.6B Quantas ligações σ e quantas ligações π existem em (a) NH_3, (b) HCN?

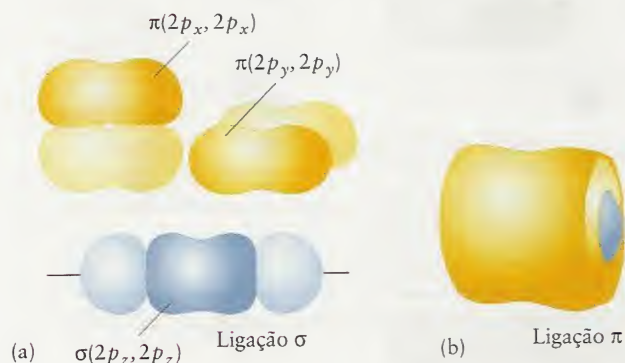
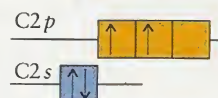



FIGURA 3.12 Padrão de ligação da molécula de nitrogênio, N_2. (a) Os dois átomos são mantidos juntos por uma ligação σ (em azul) e duas ligações π perpendiculares (em amarelo). (b) Quando as três ligações se juntam, as duas ligações π se fundem para formar uma longa nuvem em forma de biscoito ao redor da nuvem da ligação σ. A estrutura final cilíndrica lembra um cachorro-quente.

Na teoria da ligação de valência, imaginamos que as ligações se formam quando elétrons desemparelhados de orbitais atômicos da camada de valência formam pares. Os orbitais atômicos que eles ocupam se superpõem cabeça-cabeça para formar ligações σ ou lateralmente para formar ligações π.

3.5 Hibridação dos Orbitais

A teoria da ligação de valência, como descrita até agora, não explica as ligações de moléculas poliatômicas como o metano, CH_4, nem prediz seus ângulos de ligação. Se tentarmos aplicar a teoria ao metano, veremos que o átomo de carbono com configuração $[He]2s^2 2p_x^{\,1} 2p_y^{\,1}$ tem quatro elétrons de valência (35). No entanto, dois elétrons deles já estão emparelhados e somente os dois orbitais $2p$ incompletos do átomo de carbono estão disponíveis para a ligação. A impressão que se tem é de que o carbono deveria ter valência 2 e formar somente duas ligações perpendiculares. Porém, sabemos que o carbono quase sempre tem valência 4 e no CH_4 o arranjo de ligações é tetraédrico.

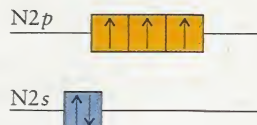
C2*p* ↑ ↑
C2*s* ↑↓

35 Carbono, [He] $2s^2 2p_x^{\,1} 2p_y^{\,1}$

Um átomo de carbono tem quatro elétrons desemparelhados disponíveis para a ligação se **promovermos** um elétron, isto é, se este elétron for alocado a um orbital de energia mais alta. Se colocarmos um elétron $2s$ no orbital $2p$ vazio, temos a configuração $[He]2s^1 2p_x^{\,1} 2p_y^{\,1} 2p_z^{\,1}$ (36). Sem a alteração, o átomo de carbono pode formar duas ligações, mas, após a mudança, pode formar quatro ligações. Como cada ligação libera energia quando se forma, apesar da energia gasta para promover o elétron, a energia total da molécula CH_4 é menor do que seria se o carbono formasse somente duas ligações C—H.

C2*p* ↑ ↑ ↑
C2*s* ↑

36 Carbono, [He] $2s^1 2p_x^{\,1} 2p_y^{\,1} 2p_z^{\,1}$

O caráter tetravalente do carbono deve-se à pequena energia de promoção de um átomo de carbono. Ela é pequena porque um elétron $2s$ é transferido de um orbital que ele partilha com outro elétron para um orbital $2p$ vazio. Embora o elétron fique em um orbital de maior energia, ele sofre menos repulsão de outros elétrons do que antes da promoção. Como resultado, somente uma pequena quantidade de energia é necessária para promover o elétron. Essa energia é recuperada com folga pela capacidade do átomo de formar quatro ligações. O nitrogênio, vizinho do carbono, não pode utilizar a promoção para elevar o número de ligações que pode formar, porque a promoção não aumenta o número de elétrons desemparelhados que ele tem (37). Por isso, qualquer energia de promoção teria de ser recuperada através de efeitos mais sutis, como a redução da repulsão entre pares de elétrons. O mesmo ocorre com o oxigênio e o flúor. A promoção de um elétron é possível se a carga total, levando em conta todas as contribuições para a energia e, especialmente, o maior número de ligações que podem se formar, está na direção da menor energia.

N2*p* ↑ ↑ ↑
N2*s* ↑↓

37 Nitrogênio, $[He]2s^2 2p_x^{\,1} 2p_y^{\,1} 2p_z^{\,1}$

Ainda temos um problema. Neste ponto, parece que a promoção de um elétron leva a dois tipos de ligação, uma resultante da superposição de um orbital $1s$ do hidrogênio com um orbital $2s$ do carbono e três ligações resultantes da superposição de um orbital $1s$ de cada hidrogênio com um dos três orbitais $2p$ do carbono. A superposição com os orbitais $2p$ deveria levar a três ligações σ a 90° entre si. Este modelo, todavia, não corresponde à estrutura conhecida do metano.

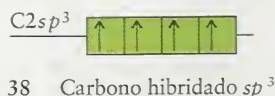
Para melhorar ainda mais nosso modelo e explicar a estrutura tetraédrica do metano, temos de lembrar que os orbitais *s* e *p* são ondas de densidade eletrônica centradas no núcleo do átomo. Podemos imaginar que os quatro orbitais interferem uns nos outros e produzem novos arranjos quando se cruzam, como ondas na água (Fig. 3.13). Esses novos arranjos são chamados de **orbitais híbridos.** Os quatro orbitais atômicos combinam-se para formar quatro orbitais híbridos que só diferem na orientação, cada um apontando para o vértice de um tetraedro (Fig. 3.14). Em todos os outros aspectos eles são idênticos. Esses quatro orbitais híbridos são chamados **híbridos** sp^3 porque são formados a partir de um orbital *s* e três orbitais *p*. Em um diagrama de energia de orbitais, representamos a hibridação como a formação de quatro orbitais de igual energia, intermediária entre as energias dos orbitais *s* e *p* pelos quais eles são formados (38).

$C2sp^3$ ↑ ↑ ↑ ↑

38 Carbono hibridado sp^3

Figura de interferência

FIGURA 3.13 Quando as ondas interferem, novas figuras aparecem.

Qual é a diferença entre a forma de um orbital sp^3 e a de um orbital *p*?

Os híbridos estão em verde para lembrar que são uma mistura de orbitais *s* (em azul) e orbitais *p* (em amarelo). Os orbitais híbridos sp^3 têm um nodo como o orbital *p*, mas um dos lobos se estende além do orbital *p* e o outro é mais curto. O fato de que os orbitais híbridos têm suas amplitudes concentradas em um lado do núcleo permite que eles se estendam e se superponham mais efetivamente com outros orbitais e, como resultado, eles formam ligações mais fortes do que se não ocorresse hibridação.

Agora temos condições de explicar as ligações do metano. No átomo hibridado com um elétron promovido, a configuração eletrônica é $[He]h_1^{\,1}h_2^{\,1}h_3^{\,1}h_4^{\,1}$, em que os *hs* representam os quatro orbitais híbridos sp^3. O elétron desemparelhado dos quatro orbitais híbridos pode formar um par com o elétron do orbital 1*s* de um hidrogênio. As superposições formam quatro ligações σ que apontam para os vértices de um tetraedro regular (Fig. 3.15). A descrição pela teoria da ligação de valência é, agora, coerente com o resultado experimental.

Os orbitais híbridos de um átomo são construídos para reproduzir o arranjo de elétrons característico da forma da molécula determinada experimentalmente.

FIGURA 3.14 Estes contornos representam a amplitude da função de onda do orbital híbrido em um plano que o divide em dois e passa pelo núcleo. Cada orbital híbrido aponta para os vértices de um tetraedro.

Animação Figura 3.14 Hibridação: orbitais sp^3 Media Link

3.6 Hibridação em Moléculas mais Complexas

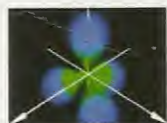
Quando existe mais de um átomo central na molécula, examinamos um átomo de cada vez e ajustamos a hibridação de cada átomo à forma predita por VSEPR. Assim, no etano (39) os dois átomos de carbono são considerados "centrais". De acordo com o modelo VSEPR, os quatro pares de elétrons de cada átomo de carbono assumem um arranjo tetraédrico. Esse arranjo sugere a hibridação sp^3 para os átomos de carbono, como mostrado na Figura 3.14. Cada átomo C tem um elétron desemparelhado em cada um dos quatro orbitais híbridos sp^3 e pode formar quatro ligações σ dirigidas aos vértices de um tetraedro regular. A ligação C—C é formada pelo emparelhamento dos spins de dois elétrons, um em cada orbital híbrido sp^3 de um átomo C. Chamamos esta ligação de σ $(C2sp^3,C2sp^3)$ para descrever sua composição:

Quais são os ângulos de ligação no metano?

FIGURA 3.15 As ligações C – H no metano são formadas pelo emparelhamento de um elétron 1*s* do hidrogênio e um elétron de um dos quatro orbitais híbridos sp^3 do carbono. Portanto, a teoria dos orbitais de valência prediz quatro ligações σ equivalentes em um arranjo tetraédrico, o que é coerente com os resultados experimentais.

Animação Figura 3.15 Formação das ligações no metano Media Link

Como se arranjam os átomos de hidrogênio de um átomo de carbono em relação aos átomos de hidrogênio do outro átomo de carbono?

$\sigma(Csp^3, H1s)$

$\sigma(Csp^3, Csp^3)$

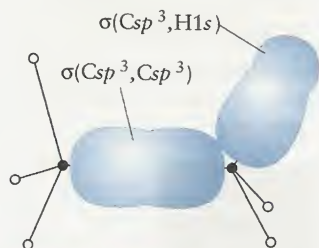
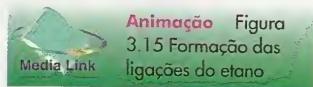
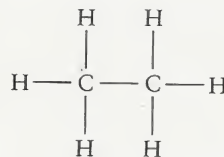
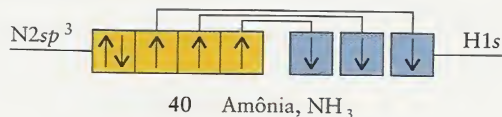



FIGURA 3.16 Descrição da molécula do etano, C_2H_6, utilizando a teoria de ligação de valência. Só são mostradas as superfícies limite de duas das ligações. Cada par de átomos vizinhos está ligado por uma ligação σ formada pelo emparelhamento de elétrons dos orbitais H1*s* e dos orbitais híbridos C2sp^3. Todos os ângulos de ligação são 109,5°, aproximadamente (o ângulo do tetraedro).

Media Link Animação Figura 3.15 Formação das ligações do etano

C2sp^3 representa um orbital híbrido sp^3, formado pelos orbitais 2*s* e 2*p* de um átomo de carbono, e os parênteses mostram os orbitais que se superpõem (Fig. 3.16). As ligações C—H são formadas pelo emparelhamento de um elétron de um dos orbitais híbridos sp^3 remanescentes com um elétron do orbital 1*s* de um átomo H (representado como H1*s*). Essas ligações são descritas como σ (C2sp^3, H1*s*).

39 Etano, CH_3CH_3

Podemos estender essas idéias a moléculas, como a amônia, que têm um par isolado de elétrons no átomo central. De acordo com o modelo VSEPR, os quatro pares de elétrons de NH_3 estão em um arranjo tetraédrico, e podemos descrever o átomo de nitrogênio em termos de quatro orbitais híbridos sp^3. Como o nitrogênio tem cinco elétrons de valência, um desses orbitais híbridos terá dois elétrons (40). Os elétrons 1*s* dos três átomos de hidrogênio se emparelham com os três elétrons desemparelhados dos orbitais híbridos sp^3 remanescentes. O resultado das superposições é a formação de três ligações σ N—H.

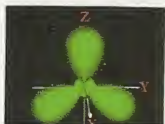
N2sp^3 ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓ H1*s*

40 Amônia, NH_3

Podemos utilizar diferentes esquemas de hibridação para descrever outros arranjos de pares de elétrons (Fig. 3.17). Assim, para explicar um arranjo trigonal planar, misturamos um orbital *s* e dois orbitais *p* para produzir três **orbitais híbridos** sp^2. Estes orbitais híbridos estão em um plano e apontam para os vértices de um triângulo equilátero. Um arranjo linear de pares de elétrons requer dois orbitais híbridos, então misturamos um orbital *s* com um orbital *p* para produzir dois **orbitais híbridos** *sp*. A Tabela 3.2 resume as relações entre o arranjo de elétrons e o tipo de hibridação. Não importa quantos orbitais atômicos são misturados, o número de orbitais híbridos é sempre igual ao de orbitais atômicos utilizados, logo, *N* orbitais atômicos produzem *N* orbitais híbridos.

TESTE 3.7A Sugira uma estrutura com orbitais híbridos para BF_3.

[*Resposta*: Três ligações σ formadas a partir de híbridos B2sp^2 e orbitais F2p_z em um arranjo trigonal planar]

TESTE 3.7B Sugira uma estrutura com orbitais híbridos para o dióxido de carbono, CO_2.

Alguns dos esquemas de hibridação da Tabela 3.2 incluem orbitais *d*. Utilizamos orbitais *d* quando um átomo central tem de acomodar cinco pares de elétrons ou mais, como em PCl_5. Para explicar um arranjo de bipirâmide trigonal com cinco pares de elétrons, podemos utilizar um orbital *d* juntamente com os orbitais *s* e *p* do átomo, como listado na Tabela 3.2. Os cinco orbitais resultantes são chamados **orbitais híbridos** sp^3d (Fig. 3.18). São necessários seis orbi-

Qual é a diferença das formas dos orbitais sp^2 e *sp*?

sp (a) sp^2 (b) sp^3 (c)

FIGURA 3.17 Três esquemas comuns de hibridização mostrados como superfícies de amplitude da função de onda e em termos da orientação dos orbitais híbridos. (a) Um orbital *s* e um orbital *p* formam dois orbitais híbridos *sp* que apontam em direções opostas. (b) Um orbital *s* e dois orbitais *p* formam três orbitais híbridos sp^2 que apontam para os vértices de um triângulo equilátero. (c) Um orbital *s* e três orbitais *p* formam três orbitais híbridos sp^3 que apontam para os vértices de um tetraedro.

Media Link Animação Figura 3.17 Hibridação: sp^2 e *sp*

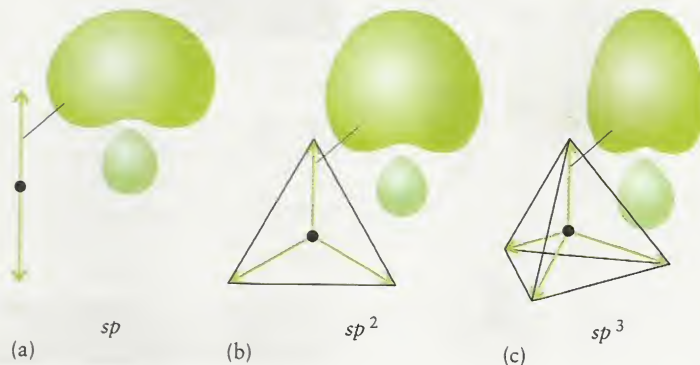



TABELA 3.2 Hibridação e Forma Molecular

Arranjo de elétrons	Número de orbitais atômicos	Hibridação do átomo central	Número de orbitais híbridos
linear	2	sp	2
trigonal planar	3	sp^2	3
tetraédrico	4	sp^3	4
bipirâmide trigonal	5	sp^3d	5
octaédrico	6	sp^3d^2	6

* Outras combinações de orbitais *s*, *p* e *d* podem dar origem às mesmas formas ou outras, mas estas combinações são as mais comuns.

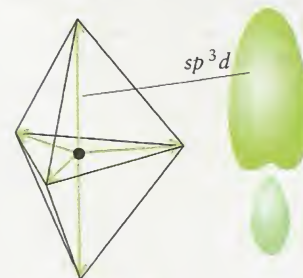
Quantos orbitais são necessários para formar um orbital sp^3d?

sp^3d

FIGURA 3.18 Um dos cinco orbitais híbridos sp^3d e suas cinco direções que explicam o arranjo de bipirâmide trigonal dos pares de elétrons. O esquema de hibridação sp^3d só pode ser aplicado quando existirem orbitais *d* disponíveis no átomo central.

Media Link Animação Figura 3.18 Hibridação orbitais sp^3d

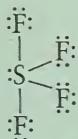
tais para acomodar os seis pares de elétrons ao redor do átomo em um arranjo octaédrico, como em SF_6 e XeF_4, então, é preciso usar dois orbitais *d*, além dos orbitais *s* e *p*, para obter seis **orbitais híbridos** sp^3d^2 (Fig. 3.19). Somente elementos do Período 3 e seguintes da Tabela Periódica têm orbitais *d* que podem ser utilizados para formar híbridos.

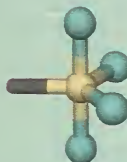
Até agora, não vimos se os átomos terminais, como os átomos de cloro de PCl_5, são hibridados. Como eles só se ligam a um átomo, não podemos usar os ângulos de ligação para predizer esquemas de hibridação. Dados espectroscópicos e cálculos, porém, sugerem que os orbitais *s* e *p* dos átomos terminais participam das ligações e é razoável supor que seus orbitais são hibridados. O modelo mais simples é imaginar que os três pares de elétrons e o par de elétrons da ligação estão em um arranjo tetraédrico e que os átomos de cloro ligam-se ao átomo de fósforo por orbitais híbridos sp^3.

EXEMPLO 3.5 Amostra de exercício: Identificar esquemas de hibridação

Qual é a hibridação do enxofre no tetrafluoreto de enxofre, SF_4?

SOLUÇÃO

Etapa 1 Desenhe a estrutura de Lewis.

Etapa 2 Determine o arranjo de elétrons ao redor do átomo central.

Etapa 3 Descreva a forma molecular.

Etapa 4 Selecione o número de orbitais atômicos, que é igual ao número de orbitais híbridos. — Cinco

Etapa 5 Construa os orbitais híbridos. Comece com o orbital *s* e, depois, adicione orbitais *p* e *d*. — sp^3d

TESTE 3.8A Descreva (a) o arranjo de elétrons, (b) a forma molecular e (c) a hibridação do cloro, o átomo central do trifluoreto de cloro.

[*Resposta*: (a) Bipirâmide trigonal; (b) forma de T; (c) sp^3d]

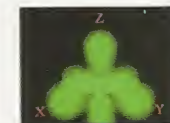
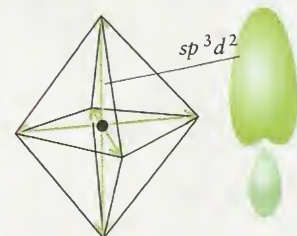
TESTE 3.8B Descreva (a) o arranjo de elétrons, (b) a forma molecular e (c) a hibridação do átomo central de BrF_4^-.

Que ângulos os orbitais sp^3d^2 formam?

sp^3d^2

FIGURA 3.19 Um dos seis orbitais híbridos sp^3d^2 e as seis direções que podem se formar quando orbitais *d* estão disponíveis e é preciso reproduzir um arranjo octaédrico de pares de elétrons.

Media Link Animação Figura 3.19 Hibridação orbitais sp^3d

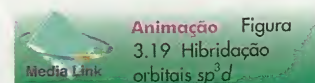
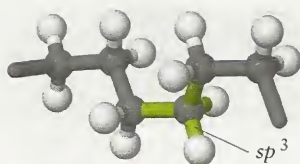



FIGURA 3.20 Uma parte molécula de polietileno, uma longa cadeia de unidades $—CH_2—CH_2—$. Os átomos C têm hibridização sp^3.

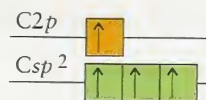
O esquema de hibridação é adaptado para descrever o arranjo de elétrons de uma molécula. A expansão do octeto implica no envolvimento de orbitais d.

3.7 Ligações dos Hidrocarbonetos

Embora o carbono não seja o único elemento a formar ligações múltiplas, ele é especial porque pode se ligar com outros átomos de carbono para formar as longas cadeias e anéis de vários tamanhos, que são a base estrutural dos compostos orgânicos. Os átomos de carbono podem formar quatro ligações covalentes fortes. Os outros elementos do Grupo 14/IV da Tabela Periódica também podem formar quatro ligações, mas seus átomos não formam ligações múltiplas entre si tão facilmente como os átomos de carbono, porque seus raios atômicos são muito grandes para que a superposição π seja eficiente.

Vimos que a teoria da ligação de valência explica as ligações dos hidrocarbonetos metano e etano. O mesmo padrão de ligações σ ocorre nos alcanos (hidrocarbonetos sem ligações múltiplas carbono-carbono, Seção D) e nos polímeros como o polietileno (Fig. 3.20). Os ângulos de ligação dos alcanos são muito próximos do ângulo do tetraedro, 109,5°, que corresponde à hibridação sp^3.

Para descrever as ligações duplas carbono-carbono dos alquenos (hidrocarbonetos com ligações duplas carbono-carbono), utilizamos o modelo do eteno, $CH_2{=}CH_2$. Os dados experimentais indicam que os seis átomos do eteno estão em um plano, com ângulos de ligação HCH e CCH iguais a 120°. Esse ângulo sugere um arranjo trigonal planar para os elétrons e hibridação sp^2 para os átomos C (**41**).

C2p ↑
Csp^2 ↑ ↑ ↑

41 Carbono hibridado sp^2

Cada orbital híbrido do átomo C tem um elétron disponível para ligação. O quarto elétron de valência de cada átomo C ocupa o orbital 2p, não-hibridado, perpendicular ao plano formado pelos híbridos. Os dois átomos de carbono formam uma ligação σ por superposição de um orbital híbrido sp^2 de cada átomo. Os átomos H formam ligações σ com os lobos remanescentes dos híbridos sp^2. Este arranjo dos orbitais deixa os elétrons dos dois orbitais 2p livres para formar uma ligação π por superposição lateral. A Fig. 3.21 mostra que a densidade de elétrons da ligação π encontra-se acima e abaixo do eixo C—C da ligação σ.

Como está distribuída a densidade de elétrons π no eteno?

No benzeno, os átomos C e H estão no mesmo plano e os átomos C formam um anel hexagonal. Para descrever as ligações das estruturas de Kekulé do benzeno (Seção 2.8), é necessário usar orbitais híbridos que reproduzam os ângulos de ligação 120° do anel hexagonal. Podemos, portanto, considerar os átomos de carbono hibridados em sp^2, como no eteno (Fig. 3.22). Existe um elétron em cada um dos três orbitais híbridos e um elétron no orbital 2p, não-hibridado, perpendicular ao plano dos híbridos. O anel formado pela superposição dos orbitais híbridos Csp^2 aproxima os seis orbitais 2p de carbono. Se somente uma das estruturas de Kekulé estivesse correta, o orbital 2p de um átomo C estaria superposto lateralmente com um dos carbonos vizinhos para formar uma ligação π, mantendo uma só ligação σ com o outro vizinho (Fig. 3.23). No entanto, a estrutura da molécula de benzeno é a de um híbrido de ressonância dos dois padrões de ligação das duas estruturas de Kekulé. Os seis orbitais p se superpõem com os orbitais p de ambos os vizinhos e o resultado é que as ligações carbono-carbono do anel são idênticas e os elétrons das ligações π se espalham por todo o anel (Fig. 3.24).

Vejamos, agora, os alquinos, hidrocarbonetos com ligações triplas. A estrutura de Lewis da molécula linear etino (acetileno) é H—C≡C—H. Para descrever as ligações de uma molécula linear, é necessário usar um esquema de hibridação que produza dois orbitais equivalentes em ângulos de 180° entre si, a hibridação sp. Cada átomo C tem um elétron em cada um dos dois orbitais híbridos sp e um elétron em cada um dos dois orbitais perpendiculares 2p, não-hibridados (**42**).

FIGURA 3.21 Uma vista do eteno (etileno), mostrando o esqueleto de ligações σ e a ligação π formada pela superposição lateral dos orbitais C2p não-hibridados. A ligação dupla resiste a torções porque isso reduziria a superposição dos dois orbitais C2p e enfraqueceria a ligação π.

Media Link **Animação** Figura 3.21 Formação das ligações do eteno

C2p ↑ ↑
C2sp ↑ ↑

42 Carbono hibridado sp

σ(Csp^2,H1s)
σ(Csp^2,Csp^2)
σ(Csp^2,Csp^2)

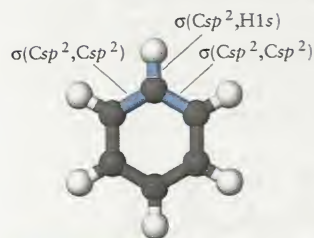



FIGURA 3.22 Esqueleto das ligações σ do benzeno: os átomos de carbono têm hibridação sp^2, e o conjunto de orbitais híbridos tem os mesmos ângulos (120°) da molécula hexagonal. A ligações de um dos átomos de carbono estão em destaque na figura. As demais ligações são iguais.

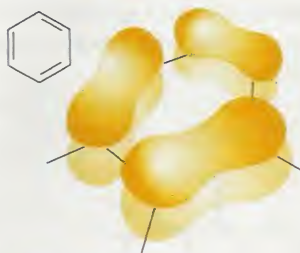



FIGURA 3.23 Os orbitais 2*p* não-hibridados do carbono podem formar ligações π com qualquer um de seus vizinhos. Dois arranjos são possíveis, cada um correspondendo a uma estrutura de Kekulé diferente. A figura mostra uma das estruturas de Kekulé e as ligações p correspondentes.

Em que as diferentes representações da estrutura do benzeno são iguais e em que elas diferem?

FIGURA 3.24 Como resultado da ressonância entre duas estruturas como a da Fig. 3.23 (correspondendo à ressonância entre duas estruturas de Kekulé), os elétrons π formam uma nuvem dupla, em forma de biscoito, acima e abaixo do plano do anel.

Media Link Animação Figura 3.24 Representações do benzeno

Os elétrons dos orbitais híbridos *sp* dos átomos C se emparelham e formam uma ligação σ carbono-carbono. Os elétrons dos orbitais híbridos *sp* remanescentes ligam-se aos elétrons 1*s* do hidrogênio para formar duas ligações σ carbono-hidrogênio. Os elétrons dos dois conjuntos de orbitais 2*p* perpendiculares tem superposição lateral e formam duas ligações π em planos perpendiculares. Como na molécula N_2, a densidade de elétrons das ligações π forma um cilindro em volta do eixo C—C. A Fig. 3.25 mostra o padrão da ligação resultante.

Nas ligações múltiplas, um átomo forma uma ligação σ, usando um orbital híbrido sp ou sp^2, e uma ou mais ligações π, usando orbitais p não-hibridados.

3.8 Características das Ligações Duplas

Uma ligação dupla carbono-carbono é mais forte do que uma ligação simples carbono-carbono, porém é mais fraca do que a soma de duas ligações simples (Seção 2.16). Uma ligação tripla carbono-carbono também é mais fraca do que a soma de três ligações simples carbono-carbono. Uma explicação é que uma ligação simples é uma ligação σ, mas as ligações adicionais das ligações múltiplas são ligações π.

Os átomos dos elementos do Período 2, C, N e O formam facilmente ligações duplas uns com os outros e (especialmente o oxigênio) com átomos dos elementos de perídodos superiores. Raramente, no entanto, observa-se ligações duplas entre os elementos do Período 3 ou de períodos superiores, porque os átomos são tão volumosos que a interação lateral entre seus orbitais *p* é ineficiente.

A presença de uma ligação dupla tem uma forte influência na forma da molécula, porque ela impede a rotação de uma parte da molécula em relação à outra. A ligação dupla do eteno, por exemplo, mantém a planaridade da molécula. A Figura 3.21 mostra que os dois orbitais 2*p* se superpõem melhor se os dois grupos CH_2 estiverem no mesmo plano.

As ligações duplas são extremamente importantes para os organismos vivos. São elas, por exemplo, que permitem que você possa ler estas palavras. A visão depende da forma de uma molécula chamada retinal, que existe na retina do olho. O *cis*-retinal mantém-se rígido por for-

π($C2p_x$,$C2p_x$)
π($C2p_y$,$C2p_y$)
z
σ(*Csp*,*Csp*)
(a)
(b)

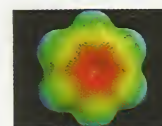
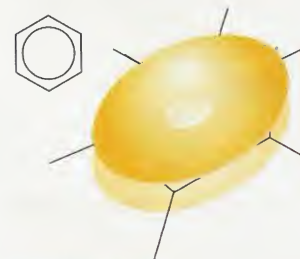
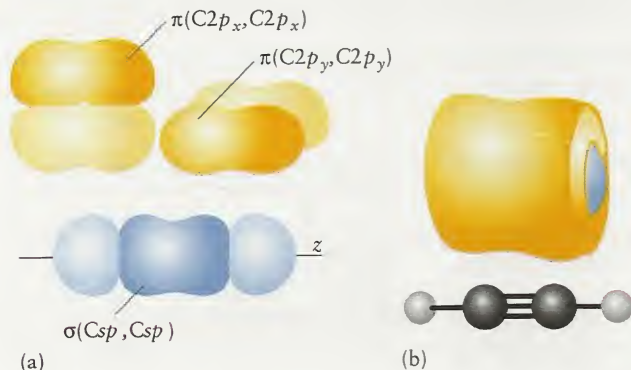
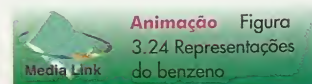
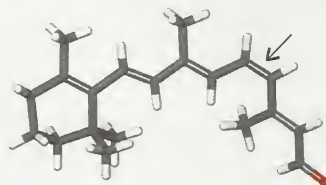
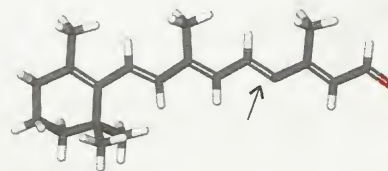



FIGURA 3.25 Modelo de ligação do etino (acetileno). Os átomos de carbono têm hibridação *sp* e os dois orbitais *p* remanescentes de cada átomo de C formam duas ligações π. O padrão resultante é bastante semelhante ao proposto para o nitrogênio (Fig. 3.12), com grupos C—H substituindo os dois átomos N.

Media Link Animação Figura 3.25 Formação do etino

ça de suas ligações duplas (43). Quando a luz encontra o olho, ela excita um elétron da ligação π, indicada pela seta. A ligação dupla enfraquece e a molécula pode rodar em torno da ligação σ remanescente. Quando o elétron excitado retorna ao orbital original, a molécula é congelada na forma trans (44). Essa mudança de forma dispara um sinal que é transportado pelo nervo óptico até o cérebro, onde é interpretado como uma sensação de visão.

43 *cis*-Retinal

44 *trans*-Retinal

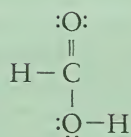
EXEMPLO 3.6 Explicação da estrutura de uma molécula que tem ligações múltiplas

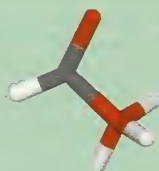
Explique a estrutura de uma molécula do ácido fórmico, HCOOH, em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π. O átomo C liga-se a um átomo H, a um átomo O terminal e a um grupo —OH.

ESTRATÉGIA A melhor maneira de trabalhar é usar o modelo VSEPR para identificar a forma da molécula e a hibridação coerente com a forma encontrada. Todas as ligações simples são ligações σ e as ligações múltiplas são ligações σ associadas a uma ligação π ou mais. Como o átomo C está ligado a três átomos, podemos adiantar que sua hibridação é sp^2. Por fim, permitimos que as ligações σ e π se formem por superposição dos orbitais.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Escreva a estrutura de Lewis.

```
   :O:
    ‖
H — C
    |
   :Ö — H
```

Etapa 2 Use o modelo VSEPR para identificar o arranjo de elétrons em volta dos átomos centrais C e O.

O átomo de carbono (no centro, em cinza) tem três ligações σ e não tem pares isolados; logo, ele está em um arranjo trigonal planar. O átomo O do grupo —OH (no centro, em vermelho) tem duas ligações simples e dois pares isolados de elétrons; logo, ele está em um arranjo tetraédrico de elétrons.

Etapa 3 Identifique a hibridação e os ângulos de ligação.

Átomo C: trigonal planar; logo, ângulos iguais a 120°, hibridado sp^2.

Átomo O do grupo —OH: tetraédrico; logo, ângulos de ligação próximos de 109,5°, hibridado sp^3.

Etapa 4 Forme as ligações.

O quarto elétron de valência do carbono está em um orbital p perpendicular ao triângulo e forma uma ligação π por superposição lateral com o orbital p do átomo O terminal (Fig. 3.26).

TESTE 3.9A Descreva a estrutura da molécula do subóxido de carbono, C_3O_2, em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π. Os átomos estão dispostos na ordem OCCCO.

[*Resposta*: Linear. Todos os ângulos de ligação têm 180°. Todos os átomos C têm hibridação sp, formando uma ligação σ e uma ligação π com cada átomo de C ou O adjacente.]

TESTE 3.9B Descreva a estrutura da molécula de propeno, $CH_3—CH=CH_2$, em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π.

A superposição lateral que produz uma ligação π restringe a rotação das moléculas, resulta em ligações mais fracas do que as ligações σ e impede que átomos com raios maiores formem ligações múltiplas.

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

A teoria de Lewis da ligação química foi brilhante; mas ela baseou-se muito em suposições inspiradas em seus conhecimentos profundos. Lewis não tinha como saber o porquê da importância dos pares de elétrons, parte essencial de seu enfoque. A teoria da ligação de valência explica a importância do par de elétrons em termos do pareamento de spins e permite o cálculo da distribuição dos elétrons em moléculas, mas não pode explicar as propriedades de algumas moléculas. A teoria dos orbitais moleculares, que também se baseia na mecânica quântica e foi introduzida por Mulliken e Hund, mostrou ser melhor para a descrição da ligação química: ela resolve todas as deficiências da teoria de Lewis e é mais fácil de usar nos cálculos do que a teoria da ligação de valência.

LP Osp² LP σ H1s σ Csp³ σ Osp³ H1s σ LP LP

FIGURA 3.26 Representação esquemática do esqueleto de ligações σ do ácido fórmico (ácido metanóico). A ligação π entre o átomo C e o átomo O, hibridado sp^2, não é mostrada.

3.9 Limitações da Teoria de Lewis

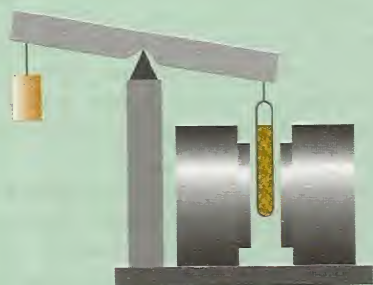
De acordo com a descrição de Lewis e com a teoria da ligação de valência, deveríamos descrever a ligação de O_2 como $\ddot{\underset{..}{O}}=\ddot{\underset{..}{O}}$ com todos os elétrons emparelhados. O oxigênio, no entanto, é uma substância paramagnética (Fig. 3.27 e Quadro 3.2) e o paramagnetismo é uma propriedade de elétrons *desemparelhados*. Desta forma, o magnetismo do O_2 contradiz as descrições de Lewis e da ligação de valência.

A teoria de Lewis também falha na descrição do composto diborano, B_2H_6, um gás incolor que se inflama em contato com o ar. O problema é que o diborano tem 12 elétrons de valência (3 de cada átomo B e 1 de cada átomo H), mas para uma estrutura de Lewis seriam necessárias 7 ligações, ou seja, 14 elétrons, para ligar os 8 átomos! O diborano é um exemplo de

QUADRO 3.2 Como Podemos Saber ... Que os Elétrons Não Estão Emparelhados?

Os materiais comuns são normalmente *diamagnéticos*, o que significa que uma amostra do material tende a se afastar de um campo magnético. O efeito é muito pequeno, mas pode ser detectado suspendendo-se uma amostra longa e fina no braço de uma balança e colocando-a entre os pólos de um eletromagneto. Esse arranjo, que já foi a técnica mais usada para medir as propriedades magnéticas de materiais, é chamado de *balança de Gouy*. Quando o eletromagneto é ligado, a amostra tende a subir para fora do campo e parece pesar menos do que na ausência do campo. O diamagnetismo é conseqüência do efeito do campo magnético sobre os elétrons da molécula: o campo força os elétrons a circular através da estrutura nuclear. Como os elétrons são partículas carregadas, o movimento provoca o aparecimento de uma corrente elétrica na molécula. Essa corrente cria seu próprio campo magnético, que se opõe ao campo originalmente aplicado. A amostra tende a se afastar do campo para reduzir esse campo contrário. Modernamente, usa-se um *aparelho supercondutor de interferência quântica* (SQUID) para medir as propriedades magnéticas de uma amostra, que é muito sensível a pequenos campos magnéticos e permite medidas muito precisas em amostras pequenas.

Os compostos que têm elétrons desemparelhados são *paramagnéticos*. Eles tendem a mover-se na direção do campo magnético e podem ser identificados porque parecem pesar mais em uma balança de Gouy, quando um campo magnético é aplicado, do que quando ele está ausente. O paramagnetismo é devido ao spin dos elétrons, que se comportam como pequenas barras magnéticas que tendem a se alinhar com o campo aplicado. Quanto mais elétrons puderem se alinhar dessa forma, maior será a diminuição da energia; então, as amostras tendem a se mover em direção ao campo aplicado. O oxigênio é uma substância paramagnética porque tem dois elétrons desemparelhados: propriedade que é utilizada para detectar a concentração de oxigênio em incubadoras. Todos os radicais são paramagnéticos. Muitos compostos dos elementos do bloco *d* são paramagnéticos, porque têm elétrons *d* desemparelhados.

Para informações sobre o *ferromagnetismo*, veja o Capítulo 16.

Uma balança de Gouy é utilizada para se observar o caráter magnético de um material pela extensão da aproximação ou do afastamento da amostra de um campo magnético.

(a)

(b)

(a) Em um campo magnético, os spins dos elétrons de substâncias paramagnéticas e ferromagnéticas se alinham. (b) Os spins dos elétrons de uma substância paramagnética retomam uma orientação aleatória quando o campo magnético é removido. Os spins dos elétrons de uma substância ferromagnética, entretanto, permanecem alinhados após a remoção do campo magnético

FIGURA 3.27 As propriedades paramagnéticas do oxigênio ficam evidentes quando o oxigênio líquido é derramado entre os pólos de um magneto. O líquido prende-se ao magneto em vez de fluir.

um **composto deficiente em elétrons**, um composto com menos elétrons de valência do que os necessários para ser representado por uma estrutura de Lewis válida. A teoria de ligação de valência pode explicar as estruturas de compostos deficientes em elétrons em termos de ressonância, mas a explicação não é simples.

O desenvolvimento da **teoria dos orbitais moleculares**, no final dos anos 1920, permitiu que essas dificuldades fossem superadas. Ela explica por que o par de elétrons é tão importante para a formação da ligação e prediz o paramagnetismo do oxigênio. Ela engloba os compostos deficientes em elétrons, como os hidretos de boro, de maneira tão natural como o faz com o metano e a água. A teoria dos orbitais moleculares também pode ser ampliada para explicar as estruturas e propriedades dos metais e semicondutores. Ela pode ser usada também para explicar os espectros eletrônicos das moléculas, que são conseqüência da transição de um elétron de um orbital molecular ocupado a um orbital molecular vazio.

O desenvolvimento de teorias de ligação mais completas do que a proposta por Lewis não significa que suas idéias estivessem erradas. Na realidade, as modernas teorias de ligação mostram que Lewis se aproximou da descrição correta e confirmam, com poucos ajustes, que seus conceitos ainda podem ser utilizados. Nós o fizemos para predizer a presença de pares isolados e as formas das moléculas. As teorias da ligação de valência e dos orbitais moleculares são propostas diferentes de descrição da estrutura molecular com base na teoria quântica.

Ambas as teorias de ligação representam as funções de onda reais dos elétrons como aproximações, mas elas constroem essas aproximações de maneiras diferentes. A linguagem da teoria da ligação de valência, na qual o foco está na ligação entre pares de átomos, está em toda a química orgânica. Os químicos falam de ligações σ e π entre determinados pares de átomos, hibridação (que não é utilizada na teoria de orbitais moleculares) e ressonância. No entanto, a teoria dos orbitais moleculares, na qual o foco são os elétrons que se espalham pelo esqueleto nuclear e mantêm junta a coleção de átomos que forma a molécula, desenvolveu-se mais do que a teoria da ligação de valência e é o procedimento quase universalmente empregado no cálculo das estruturas moleculares. Ela é extensamente empregada, por exemplo, na indústria farmacêutica, onde predizer a atividade provável de um novo fármaco a partir de cálculos de orbitais moleculares é muito mais barato do que fabricá-lo para poder realizar testes caros.

Ao contrário da teoria de Lewis, a teoria dos orbitais moleculares pode explicar a existência de compostos deficientes em elétrons e o paramagnetismo do oxigênio.

3.10 Orbitais Moleculares

Na teoria dos orbitais moleculares, os elétrons ocupam orbitais chamados **orbitais moleculares**, que se espalham por toda a molécula. Em outras palavras, enquanto nos modelos de Lewis e de ligação de valência os elétrons estão localizados em átomos ou entre pares de átomos, na teoria dos orbitais moleculares todos os elétrons de valência estão **deslocalizados** sobre toda a molécula, isto é, não pertencem a nenhuma ligação em particular.

Como fizemos na descrição da ligação de valência, começaremos pela molécula mais simples, H_2, e nas próximas seções aplicaremos os mesmos princípios a moléculas mais complexas e a sólidos. Os orbitais moleculares são sempre construídos a partir da adição – o termo técnico é "superposição" – de orbitais atômicos que pertencem à camada de valência dos átomos da molécula. Assim, um orbital molecular de H_2 é

$$\psi = \psi_{A1s} + \psi_{B1s} \qquad (1)^*$$

em que = ψ_{A1s} é um orbital 1*s* centrado em um átomo (A) + ψ_{B1} é um orbital 1*s* centrado em outro átomo (B). O orbital molecular ψ provém de uma **combinação linear de orbitais atômicos** (LCAO – *linear combination of atomic orbitals*). Qualquer orbital molecular formado a partir da superposição dos orbitais atômicos é chamado, por extensão, um **LCAO-MO**. Note que, neste estágio, não existem elétrons no orbital molecular, que é somente uma combinação, no caso a soma, de funções de onda. Como os orbitais atômicos, o orbital molecular da Eq. 1 é uma função matemática bem definida que pode ser determinada em qualquer ponto do espaço e desenhada em três dimensões.

FIGURA 3.28 Quando dois orbitais 1*s* se superpõem na mesma região do espaço e têm o mesmo sinal, suas funções de onda (linhas vermelhas) interferem construtivamente e dão origem a uma região com maior amplitude entre os dois núcleos (linha azul).

O LCAO-MO da Eq. 1 tem energia menor do que qualquer um dos orbitais atômicos empregados em sua construção. Os dois orbitais atômicos são como ondas centradas em núcleos diferentes. Entre os núcleos, as ondas interferem *construtivamente* uma com a outra, no sentido que a amplitude total da função de onda aumenta onde ocorre superposição (Fig. 3.28). O aumento da amplitude na região internuclear indica que existe uma maior densidade de proba-

bilidade entre os núcleos. Como um elétron que ocupa um orbital molecular é atraído por ambos os núcleos, ele tem energia menor do que quando está confinado ao orbital atômico de um átomo. Além disso, como o elétron pode ocupar um volume maior do que quando está confinado a um único átomo, ele também tem energia cinética mais baixa. O argumento é semelhante ao que usamos para uma partícula confinada em uma caixa de dimensões maiores (Seção 1.5). O orbital resultante da combinação de orbitais atômicos que têm a menor energia total é chamado de **orbital ligante.**

Quando N orbitais atômicos se superpõem, eles formam N orbitais moleculares. No caso do hidrogênio molecular, em que estamos construindo orbitais moleculares a partir da combinação linear de dois orbitais atômicos, existem *dois* orbitais moleculares. No segundo orbital molecular, a interferência dos dois orbitais atômicos é *destrutiva* quando eles se superpõem. Este orbital tem a forma

$$\psi = \psi_{A1s} - \psi_{B1s} \quad (2)^*$$

O sinal negativo indica que a amplitude de ψ_{B1s} *subtrai-se* da amplitude de ψ_{A1s} quando eles se superpõem (Fig. 3.29) e existe uma superfície nodal nos pontos em que os orbitais atômicos se anulam. No caso da molécula de hidrogênio, a superfície nodal é um plano equidistante entre os dois núcleos. Se um elétron ocupa este orbital, ele é excluído fortemente da região internuclear e, conseqüentemente, tem energia mais alta do que quando ele ocupa um dos orbitais atômicos. A combinação de orbitais atômicos que tem a maior energia total é chamada de **orbital antiligante.**

As energias relativas dos orbitais atômicos originais e dos orbitais moleculares ligante e antiligante são comumente representados na forma de **diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares,** como o da Figura 3.30. O acréscimo de energia de um orbital antiligante em relação aos orbitais atômicos é aproximadamente igual, ou um pouco maior, do que a diminuição de energia do orbital ligante correspondente.

Os orbitais moleculares são formados pela combinação de orbitais atômicos: quando os orbitais atômicos interferem construtivamente, formam-se orbitais ligantes, e quando interferem destrutivamente, formam orbitais antiligantes. N orbitais atômicos combinam-se para dar N orbitais moleculares.

3.11 Configurações Eletrônicas das Moléculas Diatômicas

Na descrição dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares, deve-se construir primeiro todos os orbitais moleculares possíveis, a partir dos orbitais atômicos da camada de valência disponíveis. Os elétrons são, então, acomodados nos orbitais moleculares, segundo o mesmo procedimento do princípio da construção nos orbitais atômicos (Seção 1.12), isto é,

1. Os elétrons são acomodados inicialmente no orbital molecular de mais baixa energia e, depois, sucessivamente, nos níveis de energia mais alta.
2. De acordo com o princípio da exclusão de Pauli, cada orbital molecular pode acomodar até dois elétrons. Se dois elétrons estão no mesmo orbital, eles estão emparelhados.
3. Se mais de um orbital molecular de mesma energia estiver disponível, os elétrons os ocupam um a um, adotando spins paralelos (Regra de Hund).

Vamos ilustrar a aplicação dessas regras inicialmente a H_2 e, depois, a outras moléculas diatômicas. Os mesmos princípios aplicam-se a moléculas poliatômicas. Porém, neste caso, os orbitais moleculares são mais complicados e suas energias mais difíceis de serem preditas. Programas matemáticos de cálculo dos orbitais moleculares e suas energias são muito comuns, hoje em dia, e mostraremos alguns dos resultados obtidos.

No H_2, dois orbitais atômicos 1*s* (um em cada átomo) se fundem para formar dois orbitais moleculares, um orbital ligante σ_{1s} e um orbital antiligante σ_{1s}^*. O símbolo 1*s* na notação corresponde aos orbitais atômicos usados na formação dos orbitais atômicos. O símbolo σ indica que construímos um **orbital** σ, um orbital em formato de "salsicha" sem plano nodal na direção do eixo internuclear. Dois elétrons, um de cada átomo H, podem ser usados e ambos ocupam o orbital ligante (de menor energia), resultando na configuração σ_{1s}^2 (Fig. 3.31). Como só o orbital ligante está ocupado, a energia da molécula é menor do que a dos átomos separados e o hidrogênio existe na forma de moléculas H_2. Dois elétrons em um orbital σ formam uma ligação σ. Até mesmo um único elétron, entretanto, pode manter dois átomos ligados, embora

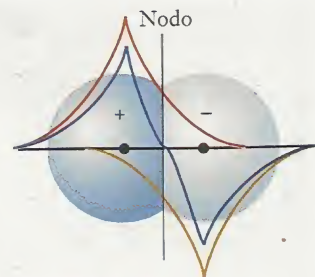



FIGURA 3.29 Quando dois orbitais 1*s* se superpõem na mesma região do espaço e têm sinais opostos, suas funções de onda (linhas vermelha e laranja) interferem destrutivamente e dão origem a uma região com menor amplitude e um nodo entre os dois núcleos (linha azul).

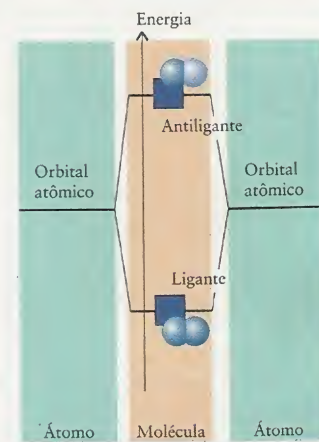



FIGURA 3.30 Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, que podem ser construídos a partir de dois orbitais *s*. Os sinais diferentes dos orbitais *s* (que indicam como eles se combinam para formar o orbital molecular) são representados por diferentes tonalidades de azul.

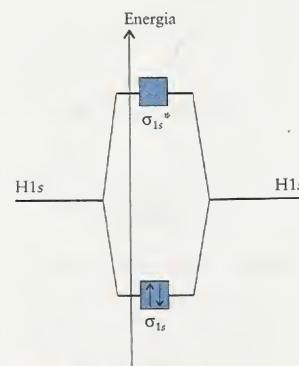



FIGURA 3.31 Os dois elétrons da molécula H_2 ocupam o orbital molecular de menor energia (ligante) e formam uma molécula estável.

σ_{2p}^*

σ_{2p}

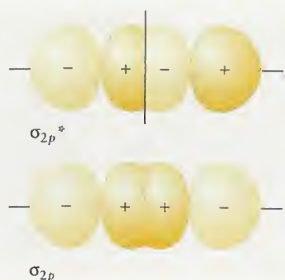



FIGURA 3.32 Os dois elétrons da molécula H_2 ocupam o orbital molecular de menor energia (ligante) e formam uma molécula estável.

π_{2p}^*

π_{2p}

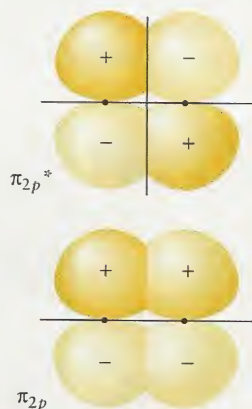



FIGURA 3.33 Dois orbitais *p* podem se superpor lateralmente para formar um orbital π ligante (inferior) e um antiligante (superior). Observe que este último tem um plano nodal entre os dois núcleos. Os dois orbitais têm um plano nodal que passa através dos dois núcleos e se assemelham a orbitais *p* quando observados ao longo do eixo internuclear.

com energia aproximadamente igual à metade da de um par de elétrons, e, por isto, ao contrário do previsto pela teoria de Lewis e pela teoria da ligação de valência, um par de elétrons não é essencial para manter uma ligação. Ele é, apenas, o número máximo de elétrons permitido pelo princípio da exclusão de Pauli para um orbital molecular.

Podemos, agora, estender essa idéia a outras moléculas diatômicas homonucleares dos elementos do Período 2. A primeira etapa é a construção do diagrama de energia dos orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos da camada de valência dos átomos. Como os átomos do Período 2 têm orbitais 2*s* e 2*p* nas camadas de valência, construímos os orbitais moleculares por superposição desses orbitais atômicos. Existem, no total, oito orbitais atômicos (um orbital 2*s* e três orbitais 2*p* em cada átomo), isto é, podemos construir oito orbitais moleculares. Os dois orbitais 2*s* se superpõem para formar dois orbitais moleculares em formato de "salsicha", um ligante (orbital σ_{2s}) e outro antiligante (orbital σ_{2s}^*), que se assemelham aos orbitais σ_{1s} e σ_{1s}^* do H_2. Os três orbitais 2*p* de cada átomo podem se superpor de duas maneiras diferentes. Os dois orbitais 2*p* direcionados ao longo do eixo internuclear formam um orbital ligante σ (σ_{2p}) e um orbital antiligante σ* (σ_{2p}^*) (Fig. 3.32). Os dois orbitais 2*p* perpendiculares ao eixo internuclear se superpõem lateralmente para formar um **orbital π** ligante e um antiligante (Fig. 3.33). Um orbital π, isto é, um orbital molecular com plano nodal sobre o eixo internuclear, é como um "fantasma" da descrição da ligação π pela teoria da ligação de valência, porque ele não contém elétrons, por enquanto. Existem dois orbitais perpendiculares 2*p* em cada átomo e quatro orbitais – dois ligantes π_{2p} e dois antiligantes π_{2p}^* – formam-se por superposição.

Cálculos detalhados levam ao diagrama de níveis de energia da Figura 3.34 (Quadro 3.3). Existem pequenas diferenças na ordem dos níveis de energia de molécula para molécula. As energias relativas dos orbitais ligantes σ_{2p} e π_{2p} estão invertidas no caso de O_2 e F_2 em relação às dos outros elementos do Período 2 (Fig. 3.35). A ordem dos níveis de energia é fácil de ser entendida no caso destas duas moléculas, porque a superposição cabeça-cabeça entre os orbitais 2*p* (para formar os orbitais σ_{2p} e σ_{2p}^*) é mais efetiva do que a superposição lateral (para formar os orbitais π_{2p} e π_{2p}^*). As diferenças na ordem dos níveis de energia dos orbitais são conseqüência das diferenças de energia dos orbitais atômicos 2*s* e 2*p* usados na construção dos orbitais moleculares e de quanto eles se superpõem.

Depois de sabermos que orbitais moleculares estão disponíveis, podemos construir as configurações eletrônicas do estado fundamental das moléculas usando o princípio da construção. Vejamos, por exemplo, N_2. Como o nitrogênio pertence ao Grupo 15/V, cada átomo contribui com cinco elétrons de valência, dez elétrons devem ser colocados nos orbitais moleculares da Figura 3.34. Dois deles preenchem o orbital σ_{2s}. Os próximos dois preenchem o orbital σ_{2s}^*. Na seqüência de ocupação estão os dois orbitais π_{2p}, que podem acomodar um total de quatro elétrons. Os dois últimos elétrons ocupam, então, o orbital σ_{2p}. A configuração do estado fundamental é, portanto, a seguinte:

$$N_2: \sigma_{2s}^{\,2}\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^{\,4}\sigma_{2p}^{\,2}$$

Energia

σ_{2p}^* | 2*p* | π_{2p}^* | 2*p* | σ_{2p} | π_{2p} | 2*s* | σ_{2s}^* | 2*s* | σ_{2s}

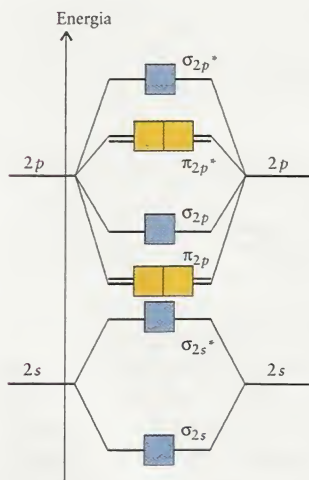
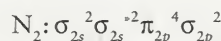
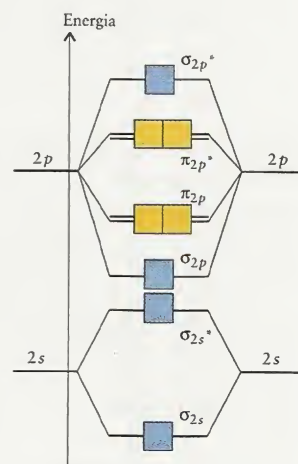



FIGURA 3.34 Diagrama típico de níveis de energia dos orbitais moleculares das moléculas diatômicas homonucleares Li_2 até N_2. Cada caixa representa um orbital molecular que pode acomodar até dois elétrons.

Energia

σ_{2p}^* | 2*p* | π_{2p}^* | 2*p* | π_{2p} | σ_{2p} | σ_{2s}^* | 2*s* | 2*s* | σ_{2s}

FIGURA 3.35 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares das moléculas diatômicas homonucleares que estão à direita do Grupo 2 da Tabela Periódica, especificamente O_2 e F_2.

QUADRO 3.3 Como Podemos Saber ... Quais são as Energias dos Orbitais Moleculares?

As energias dos orbitais são calculadas, atualmente, pela resolução da equação de Schrödinger com programas de computador. Os programas comerciais disponíveis são hoje tão completos que a solução é tão fácil como digitar o nome da molécula ou desenhá-la em uma tela. No entanto, esses valores são teóricos. Como podemos medir essas energias *experimentalmente*? Um dos melhores métodos é usar a *espectroscopia fotoeletrônica* (PES), uma adaptação do efeito fotoelétrico (Seção 1.2). Um espectrômetro fotoeletrônico (veja a ilustração) contém uma fonte de alta freqüência, com radiação de baixo comprimento de onda. A radiação ultravioleta é a mais freqüentemente empregada, porém raios X são utilizados na exploração dos orbitais do interior de sólidos. Em ambas as faixas de freqüência, os fótons têm energia suficiente para expulsar os elétrons dos orbitais moleculares que eles ocupam.

Suponhamos que a freqüência de radiação é ν (nu), logo, cada fóton tem energia $h\nu$. Um elétron que ocupa um orbital molecular tem energia $E_{orbital}$ abaixo do zero de energia (que corresponde a um elétron muito afastado da molécula). Assim, um fóton que colide com o elétron pode expulsá-lo da molécula se tiver a energia necessária. A energia remanescente do fóton, $h\nu - E_{orbital}$, aparece como a energia cinética, E_K, do elétron expelido:

$$h\nu - E_{orbital} = E_K$$

Conhecemos ν, a freqüência da radiação que está sendo utilizada para bombardear as moléculas. Se pudermos medir a energia cinética do elétron expulso, podemos resolver essa equação e encontrar a energia do orbital, $E_{orbital}$.

A energia cinética de um elétron expulso depende de sua velocidade, v, porque $E_K = \frac{1}{2}m_e v^2$ (Seção A). Um espectrômetro fotoeletrônico age como um espectrômetro de massas, porque mede a velocidade v dos elétrons, o mesmo que o espectrômetro de massas faz para os íons, como vimos na Seção B. Neste método, os elétrons passam através de um campo elétrico ou um campo magnético, que muda sua trajetória. Quando a intensidade do campo é modificada, a trajetória dos elétrons também se altera até que eles atinjam um detector e forneçam um sinal. Sabendo a intensidade de campo necessária para a obtenção do sinal, podemos calcular a velocidade dos elétrons expulsos de um determinado orbital. A partir da velocidade, podemos calcular a energia cinética dos elétrons e obter a energia do orbital do qual eles saíram.

A ilustração mostra o *espectro fotoeletrônico* do nitrogênio. Existem diversos sinais, que correspondem a elétrons que são expulsos de orbitais de energias diferentes. Uma análise detalhada mostra que o espectro é uma boa representação do arranjo qualitativo da estrutura (como se pode ver em 45).

O espectro fotoeletrônico do nitrogênio tem diversos picos, um padrão que indica que os elétrons podem ser encontrados em vários níveis de energia da molécula. Cada grupo principal de linhas corresponde à energia de um orbital molecular. A "estrutura fina" adicional de alguns grupos de linhas se deve à excitação dos modos de vibração molecular quando um elétron é expelido.

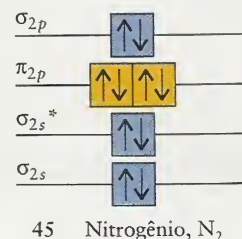
Diagrama de um espectrômetro fotoeletrônico

Essa configuração está representada em (45), em que as caixas representam os orbitais *moleculares*.

Essa descrição dos orbitais moleculares de N_2 parece muito diferente da descrição de Lewis (:N≡N:). No entanto, elas são muito próximas. Podemos reconhecer isso definindo a *ordem de ligação* (BO) na teoria dos orbitais moleculares como sendo o número líquido de ligações, permitindo o cancelamento dos elétrons em orbitais ligantes pelos antiligantes:

$$\text{Ordem de ligação} = \tfrac{1}{2} \times (\text{número de elétrons nos orbitais ligantes} - \text{número de elétrons nos orbitais antiligantes})$$

$$BO = \tfrac{1}{2}(N - N^*) \qquad (3)^*$$

45 Nitrogênio, N_2

CAIXA DE FERRAMENTAS 3.2

COMO DETERMINAR A CONFIGURAÇÃO DOS ELÉTRONS E A ORDEM DE LIGAÇÃO DE UMA ESPÉCIE DIATÔMICA HOMONUCLEAR

BASE CONCEITUAL

Quando *N* orbitais atômicos de valência se superpõem, eles formam *N* orbitais moleculares. A configuração eletrônica do estado fundamental de uma molécula é obtida pelo uso do princípio da construção para acomodar todos os elétrons de valência nos orbitais moleculares disponíveis. A ordem de ligação é o número de ligações que mantêm junta a molécula.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Identifique *todos* os orbitais das camadas de valência ignorando o número de elétrons que eles contêm.

Os átomos dos elementos do Período 1 (H e He) têm um orbital atômico de valência, cada um, e os átomos dos elementos do Período 2 e do Período 3 (Li até F, Na até Cl) têm quatro (um *s* e três *p*).

Etapa 2 Use cada par de orbitais atômicos compatíveis da camada de valência para construir um orbital molecular ligante e um antiligante e desenhe o diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares.

Etapa 3 Anote o número total de elétrons que estão nas camadas de valência dos dois átomos. Se a espécie é um íon, ajuste o número de elétrons para levar em conta a carga.

Etapa 4 Acomode os elétrons nos orbitais moleculares, de acordo com o princípio da construção.

Etapa 5 Para determinar a ordem de ligação, subtraia o número de elétrons que estão nos orbitais antiligantes do número de elétrons que estão nos orbitais ligantes, e divida o resultado por 2 (Eq. 3).

O Exemplo 3.7 ilustra este procedimento.

Aqui, N é o número de elétrons dos orbitais moleculares ligantes e N* o número de elétrons dos orbitais moleculares antiligantes. Essa definição é a generalização da definição dada na Seção 2.7, em que contamos somente os pares compartilhados. No caso de N_2, existem oito elétrons nos orbitais ligantes e dois nos orbitais antiligantes. Assim, a ordem de ligação é (8 – 2)/2 = 3. Como a ordem de ligação é 3, N_2 tem efetivamente três ligações entre os átomos N, exatamente como sugere a estrutura de Lewis.

EXEMPLO 3.7 **Amostra de exercício: Dedução da configuração eletrônica do estado fundamental de uma molécula diatômica**

Deduza a configuração eletrônica do estado fundamental da molécula de flúor e calcule a ordem de ligação.

SOLUÇÃO A estrutura de Lewis de F_2 é $:\ddot{\underset{..}{F}}-\ddot{\underset{..}{F}}:$ e pode-se antecipar que a ordem de ligação é 1. Para calcular formalmente a ordem de ligação, seguimos as instruções da Caixa de Ferramentas 3.2.

Etapa 1	Identifique os orbitais atômicos de valência.	Cada átomo contribui com um orbital 2*s* e três orbitais 2*p*.
Etapa 2	Construa o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares.	Veja Fig. 3.35.
Etapa 3	Conte os elétrons de valência.	$2 \times 7 = 14$
Etapa 4	Construaa configuração de elétrons.	Os primeiros dez elétrons repetem a configuração de N_2 (exceto a alteração da ordem dos orbitais σ_{2p} e π_{2p}). Os quatro elétrons remanescentes podem ocupar os dois orbitais antiligantes π_{2p}*. F_2: $\sigma_{2s}{}^2\sigma_{2s}{}^{*2}\sigma_{2p}{}^2\pi_{2p}{}^4\,\pi_{2p}{}^{*4}$ (46)
Etapa 5	Determine a ordem de ligação a partir de $BO = \frac{1}{2}(N - N^*)$.	$BO = \frac{1}{2} \times [(2 + 2 + 4) - (2 + 4)] = 1$

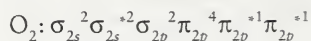
Pode-se concluir que F_2 é uma molécula com uma ligação simples, de acordo com a estrutura de Lewis.

TESTE 3.10A Deduza a configuração eletrônica e a ordem de ligação do íon carbeto (C_2^{2-}).

[*Resposta*: $\sigma_{2s}^{2}\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^{4}\sigma_{2p}^{2}$, BO = 3]

TESTE 3.10B Sugira uma configuração para o íon O_2^+ e determine a ordem de ligação.

A configuração eletrônica do estado fundamental de O_2 é obtida pela adição dos 12 elétrons de valência (seis de cada átomo) aos orbitais moleculares da Figura 3.35. Os primeiros 10 repetem a configuração de F_2. De acordo com o princípio da construção, os últimos dois elétrons ocupam dois orbitais π_{2p}^* com spins paralelos. A configuração é, então,

$$O_2: \sigma_{2s}^{2}\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^{2}\pi_{2p}^{4}\pi_{2p}^{*1}\pi_{2p}^{*1}$$

como em (47). Esta conclusão é um pequeno triunfo para a teoria dos orbitais moleculares: como os dois últimos spins estão desemparelhados, seus campos magnéticos não se cancelam, e a molécula deve ser paramagnética – exatamente como observado. A ordem de ligação de O_2 é

$$BO = \tfrac{1}{2} \times [(2 + 2 + 4) - (2 + 1 + 1)] = 2$$

Essa ordem de ligação é coerente com a estrutura de Lewis. No entanto, a estrutura de Lewis não considera o fato de que a ligação dupla da molécula é, na realidade, uma ligação σ mais duas "*meias* ligações π"– cada meia ligação sendo um par de elétrons em um orbital ligante e um elétron em um orbital antiligante.

46 Flúor, F_2

47 Oxigênio, O^2

As configurações eletrônicas do estado fundamental das moléculas diatômicas são deduzidas pela construção dos orbitais moleculares a partir de todos os orbitais atômicos das camadas de valência dos dois átomos e a adição dos elétrons de valência aos orbitais moleculares, na ordem crescente de energia e de acordo com o princípio da construção.

3.12 Ligações em Moléculas Diatômicas Heteronucleares

A ligação em uma **molécula diatômica heteronuclear**, uma molécula diatômica construída com átomos de elementos diferentes, é polar e os elétrons são compartilhados desigualmente pelos dois átomos. Podemos, então, reescrever a Eq. 1 como

$$\psi = c_A\psi_A + c_B \qquad (4)^*$$

em que os coeficientes c_A e c_B são diferentes. Como tomamos os quadrados das funções de onda ao interpretá-las em termos de probabilidades, de acordo com a teoria dos orbitais moleculares a proporção de ψ devida a ψ_A é c_A^2 e a proporção devida a ψ_B é c_B^2. Os valores relativos de c_A e c_B determinam o tipo de ligação:

- Em uma *ligação covalente apolar*, $c_A = c_B$ e o par de elétrons é compartilhado igualmente entre os dois átomos.
- Em uma *ligação iônica*, o coeficiente de um dos íons é praticamente zero, porque o outro íon captura quase toda a densidade eletrônica.
- Em uma *ligação covalente polar*, o orbital atômico do átomo mais eletronegativo tem a energia menor, logo ele contribui mais para o orbital molecular de menor energia (Fig. 3.36). Ao contrário, a contribuição do orbital atômico de maior energia, que pertence ao átomo menos eletronegativo, é maior para o orbital molecular de maior energia (mais antiligante).

FIGURA 3.36 Diagrama típico de níveis de energia de orbitais moleculares σ de uma molécula diatômica heteronuclear AB. As contribuições relativas dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares estão representadas pelo tamanho relativo das esferas e pela posição horizontal das caixas. Neste caso, A é o mais eletronegativo dos dois elementos.

Para encontrar a configuração eletrônica do estado fundamental das moléculas diatômicas heteronucleares, utilizamos o mesmo procedimento que usamos para as moléculas diatômicas homonucleares; mas, primeiro, devemos modificar os diagramas de níveis de energia. Vejamos, por exemplo, a molécula HF. A ligação σ desta molécula é formada por um par de elétrons em um orbital σ, construído a partir dos orbitais F2p_z e H1s. Como a eletronegatividade do flúor é 4,0 e a do hidrogênio é 2,2, podemos admitir que o orbital σ ligante tem caráter predominantemente F2p_z e que o orbital σ antiligante tem maior caráter H1s. Estas composições são confirmadas por cálculos teóricos (Fig. 3.37). Como os dois elétrons do orbital ligante são mais provavelmente encontrados no orbital F2p_z do que no orbital H1s, existe uma carga parcial negativa no átomo F e uma carga parcial positiva no átomo H.

Energia

3σ

1π

2σ

1σ

FIGURA 3.37 Diagrama esquemático dos orbitais moleculares da molécula HF. Os orbitais estão marcados com uma convenção padrão. Os dois orbitais 1π são não-ligantes, os três orbitais σ são progressivamente mais antiligantes (1σ, ligante; 3σ, antiligante).

As ligações em moléculas diatômicas heteronucleares envolvem um compartilhamento desigual dos elétrons de ligação. O elemento mais eletronegativo contribui mais fortemente para os orbitais ligantes e o menos eletronegativo contribui mais fortemente para os orbitais antiligantes.

3.13 Orbitais em Moléculas Poliatômicas

A teoria dos orbitais moleculares de moléculas poliatômicas segue os mesmos princípios descritos para as moléculas diatômicas, porém os orbitais moleculares se espalham sobre *todos* os átomos da molécula. O par de elétrons de um orbital ligante ajuda a manter unida *toda* a molécula, não somente um par de átomos. As energias dos orbitais moleculares das moléculas poliatômicas podem ser estudadas experimentalmente com o uso da espectroscopia no visível e no ultravioleta (veja a Técnica Principal 2, que segue este capítulo).

A descrição da ligação em moléculas poliatômicas pode ser muito complexa. Podemos, entretanto, ilustrar qualitativamente o uso da teoria dos orbitais moleculares descrevendo as ligações de uma das moléculas poliatômicas simples mais importantes, a água. A molécula da água tem seis orbitais atômicos, (um O2*s*, três O2*p* e dois H1*s*). Esses seis orbitais são usados na construção de seis orbitais moleculares nos quais o grau do caráter de ligação está relacionado ao número de nodos internucleares (Fig. 3.38). O orbital molecular que não tem nodos entre átomos vizinhos é totalmente ligante e quando ocupado contribui para manter todos os átomos juntos. O orbital que tem um nodo entre todos os pares de átomos vizinhos é totalmente antiligante e, se ocupado, contribui para separar todos os átomos. Existem oito elétrons a serem acomodados: seis do átomo O e um de cada átomo H. Dois elétrons no orbital de menor energia, mais ligante, mantêm os três átomos juntos. Dois elétrons no orbital formado somente pelo orbital O2p_x (em que *x* é perpendicular ao plano da molécula) estão localizados completamente sobre o átomo de oxigênio e não contribuem diretamente para a ligação. Um orbital como este, quando ocupado, não é ligante nem antiligante, e é classificado como um **orbital não-ligante.** Em alguns casos, um orbital não-ligante é um único orbital atômico, mas em outros pode ser uma combinação linear de orbitais atômicos de átomos que não são vizinhos cuja superposição é desprezível.

Outra molécula poliatômica importante é o benzeno, C_6H_6, o paradigma dos compostos aromáticos. Na descrição dos orbitais moleculares do benzeno, *todos* os orbitais C2*s*, C2*p* e H1*s* contribuem para os orbitais moleculares que se espalham sobre todos os 12 átomos (seis C e seis H). Os orbitais que estão no plano do anel (os orbitais C2*s*, C2p_x e C2p_y de cada átomo de carbono e todos os seis orbitais H1*s*) formam orbitais? deslocalizados que mantêm os átomos de C juntos e os ligam aos átomos de H. Os orbitais C2p_z, que são perpendiculares ao anel, contribuem para orbitais π deslocalizados que se espalham pelo anel. Os químicos (exceto os que executam cálculos detalhados e usam um esquema MO puro), entretanto, misturam, com freqüência, as descrições MO e de orbitais de valência (VB) ao discutir moléculas orgânicas. Como a linguagem da hibridação e entrosamento de orbitais é razoável para a descrição de ligações σ, os químicos costumam descrever o esqueleto σ das moléculas em termos VB. Assim, eles imaginam o esqueleto σ do benzeno como sendo formado pelo entrosamento de orbitais híbridos sp^2 em átomos vizinhos. Em seguida, como a deslocalização é um aspecto fundamental do componente π das ligações duplas conjugadas, como em —C=C—C=C—C=C—, eles tratam as ligações π em termos da teoria MO. Faremos o mesmo.

Vejamos primeiro a parte VB da descrição do benzeno. Cada átomo C é hibridado sp^2 com um elétron em cada orbital híbrido. Cada átomo C tem um orbital *p*, perpendicular ao plano dos orbitais híbridos, que contém um elétron. A configuração eletrônica de cada carbono hibridado é, então, $[He]h_1^1h_2^1h_3^12p_z^1$, em que os *h* representam os três orbitais sp^2 e *z* é o eixo perpendicular ao anel. Cada dois orbitais sp^2 dos átomos de carbono se superpõem para formar ligações σ com os C vizinhos, formando o ângulo de 120° interno do hexágono do benzeno. O terceiro orbital sp^2 de cada C aponta para fora do anel e forma uma ligação σ com um átomo de hidrogênio. O esqueleto σ resultante é idêntico ao ilustrado na Fig. 3.22.

Vejamos, agora, a parte MO da descrição. Formamos, a partir dos seis orbitais C2p_z, seis orbitais π deslocalizados, cujos formatos estão mostrados na Figura 3.39 e suas energias, na Figura 3.40. O caráter dos orbitais varia de ligante a antiligante conforme o número de nodos entre os núcleos aumenta de zero (totalmente ligante) a seis (totalmente antiligante).

Energia

$2b_2$

$3a_1$

$1b_1$

$2a_1$

$1b_2$

$1a_1$

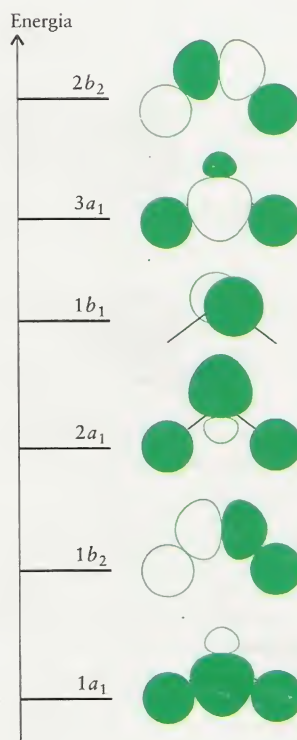



FIGURA 3.38 Diagrama esquemático dos orbitais moleculares de H_2O. Os orbitais estão marcados com uma convenção padrão para moléculas triatômicas. Os orbitais tornam-se progressivamente mais antiligantes ($1a_1$, ligante; $2b_2$, antiligante). O orbital marcado como $1b_1$ é não-ligante, porque é formado por um orital (O2p_x), que não se superpõe a nenhum dos átomos de hidrogênio.

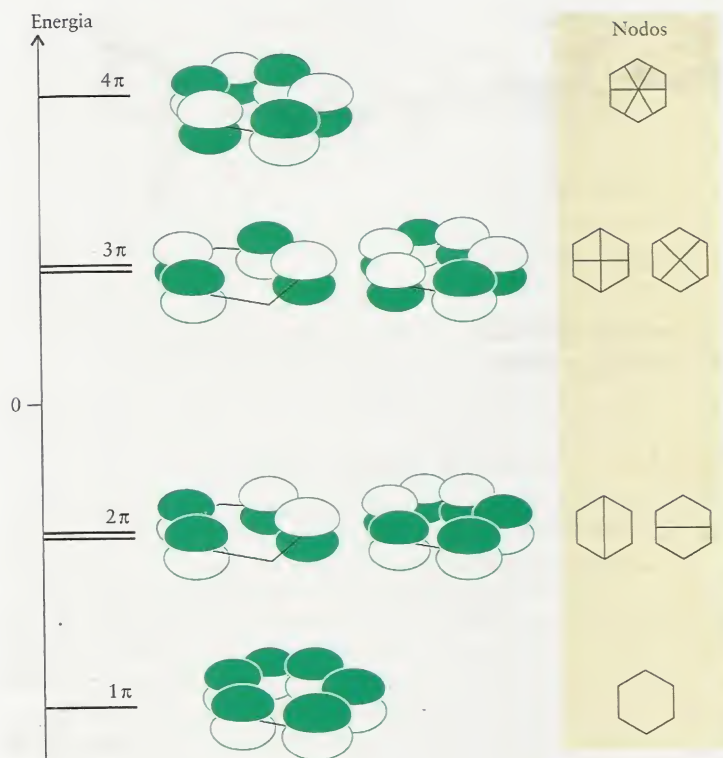



FIGURA 3.39 Os seis orbitais π do benzeno. Observe que eles variam de totalmente ligante (nenhum nodo internuclear) até totalmente antiligante (seis nodos internucleares). O zero de energia corresponde à energia total dos átomos separados. Os três orbitais com energia negativa têm caráter ligante.

Cada átomo de carbono contribui com um elétron para os orbitais π. Dois elétrons ocupam o orbital de menor energia, o orbital mais ligante, e os outros quatro ocupam os orbitais seguintes na ordem crescente de energia (dois orbitais de mesma energia). A Figura 3.40 mostra uma das razões da grande estabilidade do benzeno: os elétrons π ocupam somente orbitais ligantes. Nenhum dos orbitais antiligantes, desestabilizadores, é ocupado.

A deslocalização dos elétrons explica a existência de moléculas com deficiência de elétrons. Como a influência de um par de elétrons se espalha por todos os átomos da molécula, não é necessário que exista um par de elétrons em cada par de átomos. Um número menor de par de elétrons espalhados por toda a molécula pode ser capaz de manter todos os átomos juntos, especialmente se os núcleos não tiverem uma carga muito alta e não se repelirem fortemente. Esse é o caso do diborano, B_2H_6, (Seção 14.14), no qual seis pares de elétrons mantêm os oito núcleos juntos.

Por fim, voltemos à introdução deste capítulo e vejamos como a teoria dos orbitais moleculares explica as cores dos vegetais. Os elétrons muito deslocalizados das grandes moléculas encontradas nas pétalas das flores, nos frutos e nos vegetais são os grandes responsáveis por suas cores. Como muitos átomos de carbono contribuem com orbitais *p* para os sistemas π dessas moléculas, existem muitos orbitais moleculares. Um elétron em um sistema π como o dessas moléculas é como uma partícula em uma caixa de dimensão muito grande. Como a "caixa" é muito grande, os níveis de energia são muito próximos. Nessas grandes moléculas, o **orbital molecular ocupado de maior energia** (HOMO) está muito próximo, em termos de energia, do **orbital molecular não ocupado de menor energia** (LUMO). Em conseqüência, a energia necessária para excitar um elétron do HOMO para o LUMO é muito pequena (Fig. 3.41). Os fótons da luz visível têm energia suficiente para excitar os elétrons e a absorção da radiação resulta na cor que percebemos. O corante das cenouras e precursor da vitamina A, o β-caroteno (48), tem um sistema π altamente deslocalizado. O mesmo acontece com o licopeno (49), o composto vermelho responsável pela cor dos tomates.

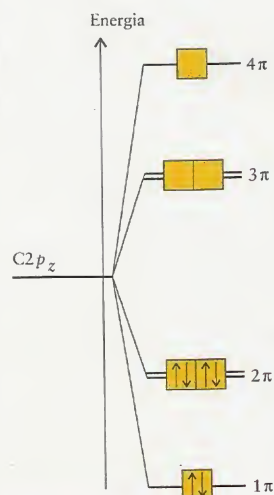



FIGURA 3.40 Diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares dos orbitais π do benzeno. No estado fundamental da molécula, são ocupados somente os orbitais ligantes.

48 β-Caroteno, $C_{40}H_{56}$

Energia

LUMO

Excitação

HOMO

Desocupado

Ocupado

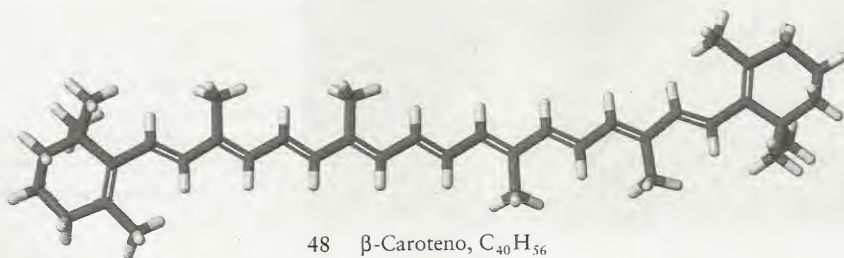
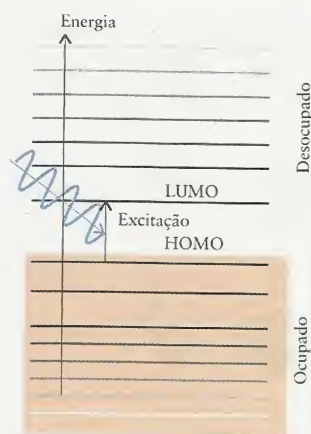
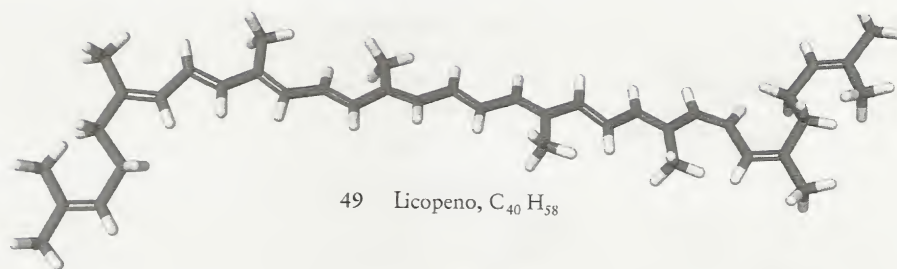



FIGURA 3.41 Em moléculas grandes, existem muitos níveis de energia próximos e a diferença HOMO–LUMO é muito pequena. Essas moléculas são normalmente coloridas, porque os fótons de luz visível podem ser absorvidos quando os elétrons são excitados de HOMO para LUMO.

49 Licopeno, $C_{40}H_{58}$

De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, a deslocalização dos elétrons em uma molécula poliatômica espalha os efeitos ligantes dos elétrons por toda a molécula.

3.14 Impacto nos Materiais: A Teoria de Bandas dos Sólidos

A teoria dos orbitais moleculares explica as propriedades elétricas dos metais e semicondutores. Esses materiais são **condutores eletrônicos** nos quais uma corrente elétrica é transportada por elétrons deslocalizados. Um **condutor metálico** é um condutor eletrônico no qual a condutividade elétrica *diminui* com o aumento da temperatura. Um **semicondutor** é um condutor eletrônico no qual a condutividade elétrica *aumenta* com o aumento da temperatura. Na maior parte dos casos, a condutividade elétrica de um condutor metálico é muito maior do que a de um semicondutor, mas é a dependência da condutividade com a temperatura que distingue os dois tipos de condutor. Um **isolante** não conduz eletricidade. Um **supercondutor** é um sólido com resistência zero à corrente elétrica. Alguns metais tornam-se supercondutores em temperaturas muito baixas, aproximadamente 20 K ou menos, e alguns compostos também apresentam supercondutividade (veja o Quadro 5.2). Supercondutores de altas temperaturas têm enorme potencial tecnológico, porque oferecem a possibilidade de transmissão mais eficiente de energia e da geração de altos campos magnéticos para utilização em sistemas de transporte (Fig. 3.42).

A condução de eletricidade em metais e semicondutores pode ser explicada em termos de orbitais moleculares que se espalham pelo sólido. Já vimos que quando N orbitais atômicos se combinam em uma molécula, eles formam N orbitais moleculares. A mesma coisa acontece em um metal, mas, neste caso, o valor de N é enorme (cerca de 10^{23} para 10 g de cobre, por exemplo). Em vez de alguns poucos orbitais moleculares com as energias muito espaçadas, características de moléculas pequenas, o número enorme de orbitais moleculares do metal faz com que os níveis de energia fiquem tão próximos que eles formam uma banda quase contínua (Fig. 3.43).

Examinemos um metal como o sódio. Cada átomo contribui com um orbital de valência (neste caso, o orbital 3*s*) e um elétron de valência. Como existem N átomos na amostra, então N orbitais 3*s* se fundem para formar uma banda com N orbitais moleculares, dos quais a metade tem característica líquida ligante e a outra metade, antiligante (dizemos característica ligante ou antiligante "líquida" porque, em geral, como no benzeno, um orbital molecular é ligante entre alguns átomos vizinhos e antiligante entre outros, dependendo de onde es-

FIGURA 3.42 Os supercondutores têm a capacidade de levitar veículos que dispõem de ímãs no lugar das rodas. A foto mostra um trem experimental, com fricção nula, no Japão, construído para usar supercondutores metálicos resfriados a hélio.

tiver localizado o nodo internuclear). Como cada um dos N átomos fornece um elétron de valência, N elétrons devem ser acomodados nos orbitais, de acordo com o princípio da construção. Como dois elétrons podem ocupar cada orbital, os N elétrons ocupam os orbitais ligantes de mais baixa energia. Uma região de orbitais moleculares vazios ou incompletos é chamada de **banda de condutividade**. Como os orbitais vizinhos têm energias muito próximas, muito pouca energia adicional é necessária para excitar um elétron do orbital molecular ocupado de mais alta energia para o orbital vazio localizado logo acima. Os elétrons que estão na banda de condução podem mover-se livremente pelo sólido e podem carregar uma corrente elétrica. A resistência dos metais aumenta com a temperatura porque, ao serem aquecidos, os átomos vibram mais vigorosamente. Os elétrons em movimento colidem com os átomos em vibração e isso dificulta sua movimentação pelo sólido.

Predominante antiligante

Energia

Predominante ligante

FIGURA 3.43 Uma linha de átomos dá lugar a bandas quase contínuas de energias de orbitais moleculares. No limite inferior das bandas, os orbitais moleculares são totalmente ligantes; no limite superior, os orbitais moleculares são totalmente antiligantes. A ampliação mostra que, embora a banda de energias permitidas pareça contínua, ela é na realidade composta de níveis discretos muito próximos.

Em um isolante, os elétrons de valência completam todos os orbitais moleculares disponíveis e formam uma banda completa chamada de **banda de valência**. Existe um substancial **intervalo de energias entre as bandas**, uma faixa de energias onde não existem orbitais, antes da próxima banda, formada pelos orbitais vazios da banda de condução (Fig. 3.44). Os elétrons da banda de valência só podem ser excitados até a banda de condução com energias muito altas. Como a banda de valência está completa e a banda de condução está separada por uma grande distância em energia, os elétrons não são móveis e o sólido não conduz eletricidade.

Em um semicondutor, uma banda de condução vazia e uma banda de valência completa têm energias próximas. Como resultado, quando o sólido é aquecido, elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução na qual podem se deslocar pelo sólido. Por isso, a resistência de um semicondutor diminui com o aumento da temperatura.

A capacidade de um semicondutor de transportar corrente elétrica pode também ser ampliada pela adição de elétrons à banda de condução ou pela remoção de elétrons da banda de valência. Essa modificação é feita quimicamente pela **dopagem** do sólido, isto é, pelo espalhamento de pequenas quantidades de impurezas por ele. Um exemplo é a adição de uma quantidade muito pequena de um elemento do grupo 15/V, como o arsênio, ao silício de alta pureza. O arsênio aumenta o número de elétrons no sólido: cada átomo Si (Grupo 14/IV) tem quatro elétrons de valência e cada átomo As (Grupo 15) tem cinco. Os elétrons adicionais ocupam a banda de condução do silício, normalmente vazia, permitindo que o sólido conduza corrente elétrica (Fig. 3.45). Esse tipo de material é chamado um **semicondutor do tipo n** porque ele contém excesso de elétrons, de carga *n*egativa. Quando o silício (Grupo 14/IV) é dopado com índio (Grupo 13/III) no lugar do arsênio, o sólido tem menos elétrons de valência do que o silício puro e a banda de valência não está completamente preenchida (Fig. 3.46). Dizemos que a banda de valência, neste caso, contém "buracos". Como a banda de valência não está completa, ela funciona como uma banda de condução, permitindo o fluxo da corrente elétrica. Esse tipo de semicondutor é chamado de **semicondutor do tipo p**, porque a ausência de elétrons, com carga negativa, equivale à presença de "buracos", com

Energia

Banda de condução

Intervalo entre as bandas

Banda de valência

FIGURA 3.44 Em um sólido isolante típico, uma banda de valência completa está separada por um grande intervalo de energia da banda de condução. Observe a quebra na escala vertical.

Energia

Banda de condução

Intervalo entre as bandas

Elétrons adicionais

Banda de valência

FIGURA 3.45 Em um semicondutor do tipo n, os elétrons adicionais fornecidos pelos átomos dopantes, ricos em elétrons, entram na banda de condução (formando a banda em cor de rosa na parte inferior da banda de condução), onde podem agir como transportadores de corrente.

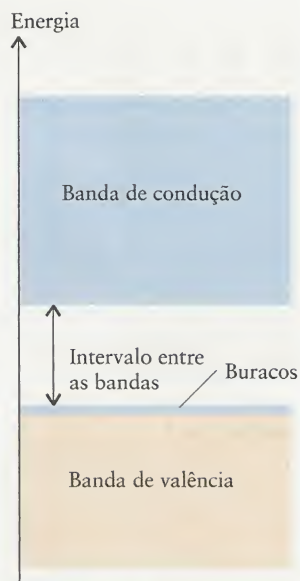



FIGURA 3.46 Em um semicondutor do tipo p, os átomos dopantes, pobres em elétrons, removem com eficiência alguns elétrons da banda de valência e os "buracos" formados (a banda em azul no alto da banda de valência) tornam móveis os elétrons remanescentes e permitem a condução de eletricidade pela banda de valência.

carga positiva. Os sólidos dopados são eletricamente neutros, porque os núcleos dos átomos dopantes têm a carga necessária para neutralizar os seus elétrons.

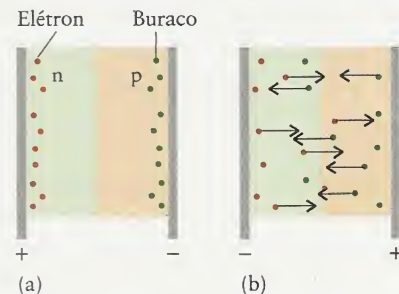
Dispositivos eletrônicos de estado sólido, como diodos, transistores e circuitos integrados, contêm **junções p-n**, nas quais um semicondutor do tipo p está em contato com um semicondutor do tipo n (Fig. 3.47).

TESTE 3.11A Que tipo de semicondutor é o germânio dopado com arsênio?

[*Resposta*: tipo n]

TESTE 3.11B Que tipo de semicondutor é o antimônio dopado com estanho?

As ligações dos sólidos podem ser descritas em termos de bandas de orbitais moleculares. Nos metais, as bandas de condução são orbitais incompletamente preenchidos que permitem o fluxo de elétrons. Nos isolantes, as bandas de valência estão completas e a grande distância, em energia, entre as bandas impede o deslocamento dos elétrons para os orbitais vazios. Nos semicondutores, níveis vazios estão próximos em energia dos níveis completos.

FIGURA 3.47 A estrutura de uma junção p-n permite o fluxo da corrente elétrica somente em uma direção. (a) Na direção inversa, o eletrodo negativo está acoplado ao semicondutor do tipo p. Os buracos do semicondutor do tipo p são atraídos pelo eletrodo negativo e os elétrons do semicondutor do tipo n são atraídos pelo eletrodo positivo. Não há fluxo de corrente. (b) Na direção direta, os eletrodos estão invertidos para permitir a regeneração dos transportadores de carga. O eletrodo negativo está acoplado ao semicondutor do tipo n e, como resultado, os elétrons fluem do semicondutor do tipo n e atravessam o semicondutor do tipo p em direção ao eletrodo positivo.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Explicar a base do modelo VSEPR de ligação em termos das repulsões entre elétrons (Seção 3.1).
- ❑ 2 Utilizar o modelo VSEPR para predizer o arranjo de elétrons e a forma de uma molécula ou um íon poliatômico a partir de sua fórmula (Caixa de Ferramentas 3.1 e Exemplos 3.1, 3.2 e 3.3).
- ❑ 3 Prever o caráter polar de uma molécula (Exemplo 3.4).
- ❑ 4 Explicar a estrutura de uma molécula em termos de orbitais híbridos e ligações σ e π (Exemplo 3.5).
- ❑ 5 Construir e interpretar um diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares de uma espécie diatômica (Seções 3.9 e 3.10).
- ❑ 6 Deduzir as configurações eletrônicas do estado fundamental de moléculas diatômicas do Período 2, Caixa de Ferramentas 3.2 e Exemplo 3.7.
- ❑ 7 Utilizar a teoria dos orbitais moleculares para descrever as ligações de moléculas poliatômicas, como a molécula do benzeno (Seção 3.13).
- ❑ 8 Utilizar a teoria dos orbitais moleculares para explicar as diferenças entre metais, isolantes e semicondutores (Seção 3.14).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com [C] exigem cálculos.

Formas das Moléculas e Íons

3.1 (a) Qual é a forma da molécula do cloreto de tionila, $SOCl_2$? O enxofre é o átomo central. (b) Quantos ângulos de ligação OSCl diferentes existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos OSCl e ClSCl?

3.2 (a) Qual é a forma do íon ClO_3^-? (b) Quais são os valores esperados para os ângulos OClO?

3.3 (a) Qual é a forma do íon ClO_2^+? (b) Qual é o ângulo de ligação OClO?

3.4 (a) Qual é a forma do íon XeF_5^+? (b) Quantos ângulos FXeF diferentes existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos FXeF?

3.5 (a) Qual é a forma da molécula ICl_2, (o iodo é o átomo central)? (b) Qual é o valor esperado para o ângulo ClICl?

3.6 (a) Qual é a forma do íon SbF_5^{2-}? (b) Quantos ângulos diferentes FSbF existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos FSbF?

3.7 Utilize as estruturas de Lewis e a teoria VSEPR para dar a fórmula VSEPR e predizer a forma de cada uma das seguintes espécies: (a) tetracloreto de enxofre; (b) tricloreto de iodo; (c) IF_4^-; (d) trióxido de xenônio.

3.8 Utilize as estruturas de Lewis e a teoria VSEPR para dizer a fórmula VSEPR e predizer a forma de cada uma das seguintes espécies: (a) PF_4^-; (b) ICl_4^+; (c) pentafluoreto de fósforo; (d) tetrafluoreto de xenônio.

3.9 Dê a fórmula VSEPR, a forma molecular e os ângulos de ligação de cada um dos seguintes casos: (a) I_3^-; (b) $SbCl_5$; (c) IO_4^-; (d) NO_2.

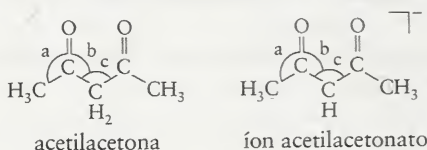
3.10 Dê a fórmula VSEPR, a forma molecular e os ângulos de ligação de cada um dos seguintes casos: (a) I_3^+; (b) PCl_3; (c) SeO_3^{2-}; (d) GeH_4.

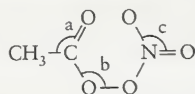
3.11 Escreva as estruturas de Lewis e a fórmula VSEPR, indique a forma da espécie e prediga os ângulos de ligação aproximados de (a) CF_3Cl; (b) $TeCl_4$; (c) COF_2; (d) CH_3^-.

3.12 Escreva as estruturas de Lewis e a fórmula VSEPR, indique a forma da espécie e prediga os ângulos de ligação aproximados de (a) PCl_3F_2; (b) SnF_4; (c) SnF_6^{2-}; (d) IF_5; (e) XeO_4.

3.13 O composto 2,4-pentanodiona (também conhecido como acetilacetona e abreviado como acac) é ácido e pode ser desprotonado. O ânion forma complexos com metais que são usados como aditivos de gasolina, lubrificantes, inseticidas e fungicidas. (a) Estime os ângulos de ligação marcados com os arcos e letras minúsculas na 2,4-pentanodiona e no íon acac. (b) Quais são as diferenças, se houver alguma?

acetilacetona: $H_3C-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3$ (ângulos a, b, c)

íon acetilacetonato: $[H_3C-C(=O)-CH-C(=O)-CH_3]^-$ (ângulos a, b, c)

3.14 Estime os ângulos de ligação, que estão marcados com arcos e letras minúsculas, do peroxiacetilnitrato, um irritante dos olhos presente na neblina poluída:

$CH_3-C(=O)-O-O-N(=O)-O$ (ângulos a, b, c)

3.15 Prediga os ângulos das ligações que envolvem o átomo central dos seguintes íons e moléculas triatômicos: (a) ozônio, O_3; (b) íon azoteto, N_3^-; (c) íon cianato, CNO^-; (d) íon hidrônio, H_3O^+.

3.16 Prediga os ângulos das ligações que envolvem o átomo central dos seguintes íons e moléculas triatômicos: (a) OF_2; (b) ClO_2^-; (c) NO_2^-; (d) $SeCl_2$.

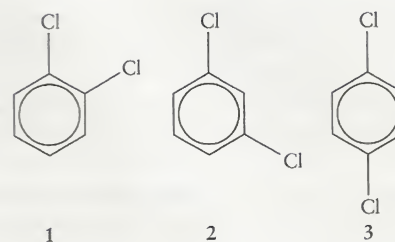
3.17 Escreva as estruturas de Lewis e diga se as seguintes moléculas são polares ou apolares: (a) CH_2Cl_2; (b) CCl_4; (c) CS_2; (d) SF_4.

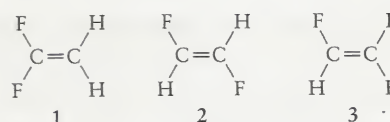
3.18 Escreva as estruturas de Lewis e diga se as seguintes moléculas são polares ou apolares: (a) BF_3; (b) PCl_3; (c) SiO_2; (d) H_2S.

3.19 Diga se as seguintes moléculas devem se comportar como polares ou como apolares: (a) C_5H_5N (piridina, uma molécula semelhante ao benzeno, exceto que um grupo CH é substituído por um átomo de nitrogênio); (b) C_2H_6 (etano); (c) $CHCl_3$ (tricloro-metano, também conhecido como clorofórmio, um solvente orgânico comum que já foi usado como anestésico).

3.20 Diga se as seguintes moléculas devem se comportar como polares ou como apolares: (a) CCl_4 (tetracloro-metano); (b) $CH_3CHOHCH_3$ (2-propanol, álcool isopropílico); (c) CH_3COCH_3 (2-propanona, acetona, um solvente orgânico comum usado na remoção de esmalte de unhas).

3.21 Existem três dicloro-benzenos, $C_6H_4Cl_2$, que diferem entre si nas posições relativas dos átomos de cloro ligados ao anel benzeno. (a) Quais das três formas são polares? (b) Qual delas tem o maior momento de dipolo?

1 (1,2-dicloro) 2 (1,3-dicloro) 3 (1,4-dicloro)

3.22 Existem três difluoro-etenos, $C_2H_2F_2$, que diferem nas posições dos átomos de flúor. (a) Quais das formas são polares e quais são apolares? (b) Qual delas tem o maior momento de dipolo?

1: F(F)C=CH(H) 2: F(H)C=C(H)F 3: F(H)C=C(H)F (cis)

3.23 A acrilonitrila, CH_2CHCN, é empregada na síntese de fibras acrílicas (poliacrilonitrilas), como o Orlon. Escreva a estrutura de Lewis da acrilonitrila e descreva os orbitais híbridos de cada átomo de carbono. Qual é o valor aproximado do ângulo de ligação CCC?

3.24 O xenônio forma XeO_3, XeO_4 e XeO_6^{4-} que são poderosos agentes oxidantes. Escreva suas estruturas de Lewis, ângulos de ligação e dê a hibridação dos átomos de xenônio. Qual deles teria a maior distância Xe-O?

3.25 Prediga a forma e estime os ângulos de ligação de: (a) íon tiossulfato, (a) $S_2O_3^{2-}$; (b) $(CH_3)_2Be$; (c) BH_2^-; (d) $SnCl_2$.

3.26 Para cada uma das seguintes moléculas ou íons, escreva a estrutura de Lewis, liste o número de pares isolados do átomo central, identifique a forma e estime os ângulos de ligação: (a) PBr_5; (b) $XeOF_2$; (c) SF_5^+; (d) IF_3; (e) BrO_3^-.

3.27 Escreva as estruturas de Lewis e dê os ângulos de ligação aproximados de (a) C_2H_4; (b) ClCN; (c) $OPCl_3$; (d) N_2H_4.

3.28 Escreva as estruturas de Lewis e prediga a forma de: (a) TeF_4; (b) NH_2^-; (c) NO_2^+; (d) NH_4^+; (e) SnH_4; (f) OCS.

3.29 Escreva as estruturas de Lewis e prediga as formas de: (a) $OSbCl_3$; (b) SO_2Cl_2; (c) $IO_2F_2^-$. O átomo em destaque é o átomo central.

3.30 Escreva as estruturas de Lewis e prediga as formas de: (a) $OCCl_2$; (b) $OSbCl^{2-}$. O átomo em destaque é o átomo central.

Teoria da Ligação de Valência

3.31 Dê as orientações relativas dos seguintes orbitais híbridos: (a) sp^3; (b) sp; (c) sp^3d^2; (d) sp^2.

3.32 A orientação das ligações do átomo central de uma molécula que não tem pares isolados de elétrons pode ser qualquer uma das listadas a seguir. Qual é a hibridação dos orbitais utilizados por cada átomo central para acomodar os pares de ligação: (a) tetraedro; (b) bipirâmide trigonal; (c) octaedro; (d) linear?

3.33 Dê a hibridação do átomo em negrito das seguintes moléculas: (a) SF_4; (b) BCl_3; (c) NH_3; (d) $(CH_3)_2Be$.

3.34 Dê a hibridação do átomo em negrito das seguintes moléculas: (a) SF6; (b) $O_3Cl-O-ClO_3$; (c) H_2N-CH_2-COOH (glicina); (d) $OC(NH_2)_2$ (uréia).

3.35 Identifique a hibridação usada pelos átomos em negrito nas seguintes espécies: (a) BF_3; (b) AsF_3; (c) BrF_3; (d) SeF_3^+.

3.36 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos em negrito nas seguintes moléculas: (a) CH_3CCCH_3; (b) CH_3NNCH_3; (c) $(CH_3)_2CC(CH_3)_2$; (d) $(CH_3)_2NN(CH_3)_2$.

3.37 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos de fósforo nas seguintes espécies: (a) PCl_4^+; (b) PCl_6^-; (c) PCl_5; (d) PCl_3.

3.38 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos em negrito nas seguintes moléculas: (a) H_2CCCH_2; (b) H_3CCH_3; (c) CH_3NNN; (d) CH_3COOH.

3.39 Sabendo que os ângulos de ligação de um átomo hibridado sp^3 são 109,5° e os de um átomo hibridado sp^2 são 120°, você esperaria que o ângulo de ligação entre dois orbitais híbridos aumentasse com o aumento do caráter *s* dos orbitais híbridos ou diminuísse?

3.40 NH_2^- e NH_2^+ são espécies angulares, mas o ângulo de ligação em NH_2^- é menor do que em NH_2^+. (a) Qual é a razão para a diferença? (b) Faça o eixo *x* perpendicular ao plano da molécula. Será que o orbital $N2p_x$ participa da hibridação nessas espécies? Justifique de forma resumida sua resposta.

3.41 [C] Sabendo que os orbitais atômicos usados para fabricar os híbridos são normalizados a 1 e são mutuamente ortogonais, (a) mostre que os dois híbridos tetraédricos $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$ e $h_2 = s - p_x + p_y - p_z$ são ortogonais. Construa os dois híbridos tetraédricos restantes, que são ortogonais a esses dois híbridos. *Sugestão*: Duas funções de onda são ortogonais se $\int \psi'\psi\, d\tau = 0$, em que $\int \ldots d\tau$ significa "integrado sobre todo o espaço".

3.42 [C] O orbital híbrido $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$ a que o Exercício 3.41 se refere não está normalizado. Encontre o fator de normalização *N*, levando em conta que todos os orbitais atômicos estão normalizados a 1.

3.43 A composição dos híbridos pode ser discutida quantitativamente. O resultado é que, se dois híbridos equivalentes compostos de um orbital *s* e dois orbitais *p* formam um ângulo θ, então os híbridos podem ser considerados sp^λ, com $\lambda = -\cos\theta/\cos^2\left(\frac{1}{2}\theta\right)$. Qual é a hibridação das duas ligações O–H em H_2O?

3.44 Levando em conta a informação dada no Exercício 3.43, construa um gráfico que mostre como a hibridação depende do ângulo entre dois orbitais híbridos formados por um orbital *s* e dois orbitais *p* e confirme que ele varia de 90°, quando não se inclui o orbital *s* na mistura, até 120°, em que a hibridação é sp^2.

Teoria dos Orbitais Moleculares

3.45 Desenhe um diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares e determine a ordem de ligação esperada para cada uma das seguintes espécies: (a) Li_2; (b) Li_2^+; (c) Li_2^-. Decida se cada molécula ou íon tem caráter paramagnético ou diamagnético. No caso de ser paramagnético, dê o número de elétrons não-emparelhados.

3.46 Desenhe um diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares e determine a ordem de ligação esperada para cada uma das seguintes espécies: (a) B_2; (b) B_2^-; (c) B_2^+. Decida se cada molécula ou íon tem caráter paramagnético ou diamagnético. No caso de ser paramagnético, dê o número de elétrons não-emparelhados.

3.47 (a) Escreva, com base na configuração da molécula neutra O_2, a configuração dos orbitais moleculares de valência de (1) O_2^-; (2) O_2^+; (3) O_2^{2-}. (b) Dê a ordem de ligação esperada para cada espécie. (c) Quais dessas espécies são paramagnéticas, se houver alguma? (d) O orbital ocupado de mais alta energia tem caráter σ ou π?

3.48 (a) Escreva, com base na configuração da molécula neutra N_2, a configuração dos orbitais moleculares de valência de (1) N_2^+; (2) N_2^{2+}; (3) N_2^{2-} (b) Dê a ordem de ligação esperada para cada espécie. (c) Quais dessas espécies são paramagnéticas, se houver alguma? (d) O orbital ocupado de mais alta energia tem caráter σ ou π?

3.49 (a) Desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de N_2 e nomeie os níveis de energia conforme o tipo de orbital do qual eles provêm, isto é, se eles são orbitais σ ou π, e se são ligantes ou antiligantes. (b) A estrutura dos orbitais do íon diatômico heteronuclear CN^- é semelhante à do N_2. Como a eletronegatividade diferente de C e N afeta o diagrama de níveis de energia de CN^- em relação ao de N_2? Use essa informação para desenhar o diagrama de níveis de energia de CN^-. (c) Nos orbitais moleculares, os elétrons têm maior probabilidade de estar em C ou em N? Por quê?

3.50 (a) Como a teoria dos orbitais moleculares explica as ligações iônicas *e* covalentes? (b) O grau de caráter iônico das ligações foi relacionado à eletronegatividade no Capítulo 2. Como a eletronegatividade afeta o diagrama de orbitais moleculares se as ligações tornarem-se iônicas?

3.51 Escreva as configurações eletrônicas da camada de valência e as ordens de ligação de: (a) B_2; (b) Be_2; (c) F_2.

3.52 Escreva as configurações eletrônicas da camada de valência e as ordens de ligação de: (a) NO^+; (b) N_2^+; (c) C_2^{2+}. Use a Fig. 3.35.

3.53 Quais das seguintes espécies são paramagnéticas: (a) O_2; (b) O_2^-; (c) O_2^+? Se a espécie é paramagnética, quantos elétrons desemparelhados ela tem?

3.54 Quais das seguintes espécies são paramagnéticas: (a) N_2^-; (b) F_2^+; (c) O_2^{2+}? Se a espécie é paramagnética, quantos elétrons desemparelhados ela tem?

3.55 Determine as ordens de ligação e utilize-as para predizer que espécie em cada par tem a ligação mais forte: (a) F_2 ou F_2^-; (b) B_2 ou B_2^+.

3.56 Determine as ordens de ligação e utilize-as para predizer que espécie em cada par tem a ligação mais forte: (a) C_2^+ ou C_2; (b) O_2 ou O_2^+

3.57 Como a mudança de condutividade de um semicondutor difere da de um metal com o aumento da temperatura?

3.58 Normalmente, ao falar de materiais condutores, imaginamos a corrente como sendo transportada por elétrons que se movem pelo sólido. Em semicondutores, também é comum falar da corrente como sendo transportada pelos "buracos" das bandas de valência. (a) Explique como os buracos se movem pelo material sólido. (b) Se em um dispositivo com semicondutor do tipo p a corrente elétrica se move da esquerda para a direita, em qual direção os buracos irão se mover?

3.59 O germânio é um semicondutor. Se pequenas quantidades de um dos elementos In, P, Sb ou Ga são introduzidas como impureza em diferentes amostras de germânio, qual deles fará com que a amostra se transforme em (a) um semicondutor do tipo p; (b) um semicondutor do tipo n?

3.60 O arseneto de gálio é um material semicondutor. Se desejarmos modificar a amostra substituindo uma pequena quantidade do arsênio por um outro elemento, para produzir um semicondutor do tipo n, que elemento devemos escolher: selênio, fósforo ou silício? Por quê?

3.61 [C] É conveniente utilizar funções de onda "normalizadas", isto é, em que a integral $\int \psi^2 dx = 1$ é igual a um. O orbital ligante da Eq. 1 não está normalizado. Uma função de onda ψ po-

de ser normalizada escrevendo-a como $N\psi$ e encontrando o fator N que garante que a integral sobre $(N\psi)^2$ é igual a 1. Encontre o fator N que normaliza o orbital ligante da Eq. 1, sabendo que os orbitais atômicos nela utilizados estão normalizados. Expresse sua resposta em termos da "integral de recobrimento" $S = \int \psi_{A1s}\psi_{B1s}\, d\tau$. (A notação é mesma usada no Exercício 3.41.)

3.62 O orbital antiligante da Eq. 2 não está normalizado (veja o Exercício 3.61). Encontre o fator que o normaliza a 1, sabendo que sabendo que os orbitais atômicos nela utilizados estão normalizados. Expresse sua resposta em termos da "integral de recobrimento" $S = \int \psi_{A1s}\psi_{B1s}\, d\tau$. (A notação é mesma usada no Exercício 3.41.) Confirme que os orbitais ligante e antiligante são mutuamente ortogonais, isto é, que a integral do produto das duas funções de onda é zero.

3.63 Os dois orbitais atômicos que contribuem para o orbital antiligante da Eq. 2 são proporcionais a e^{-r/a_0}, em que r é a distância do ponto ao núcleo correspondente. Confirme que existe um plano nodal eqüidistante dos dois núcleos.

Media Link

3.64 Use a função gráfica da sítio da rede eletrônica deste livro para lançar em gráfico a amplitude dos orbitais ligantes e não-ligantes das Eqs. 1 e 2, sabendo da informação dada no Exercício 3.63. Ignore os fatores de normalização e tome a distância internuclear como sendo (a) a_0; (b) $2a_0$; (c) $5a_0$. Quais dessas três distâncias de ligação deve estar mais próxima do valor experimental?

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

3.65 Escreva a estrutura de Lewis de cada um dos seguintes compostos, diga qual é a forma e a hibridação de cada átomo central e se a espécie é polar ou apolar: (a) $InCl_4^-$; (b) ClO_4^-; (c) ICl_4^+; (d) NO_2^-.

3.66 Escreva a estrutura de Lewis de cada um dos seguintes compostos, diga qual é a forma e a hibridação de cada átomo central e se a espécie é polar ou apolar: (a) CH_3^+; (b) H_3O^+; (c) SO_3; (d) $ClOF_2$; (e) $ClOF_2^+$.

3.67 Moléculas polares atraem outras moléculas polares pela ação de forças intermoleculares dipolo-dipolo. Os solutos polares tendem a ser mais solúveis em solventes polares do que em solutos apolares. Qual dos compostos, em cada par, deve ser mais solúvel em um solvente polar: C_6F_6: (a) SiF_4 ou PF_3; (b) SF_6 ou SF_4; (c) IF_5 ou AsF_5?

3.68 Os halogênios formam compostos entre si. Esses compostos, chamados de inter-halogênios, têm a fórmula XX', XX'$_3$ e XX'$_5$, em que X representa o átomo de halogênio mais pesado. (a) Prediga suas estruturas e ângulos de ligação. Quais deles são polares? (b) Por que o halogênio mais leve não é o átomo central dessas moléculas?

3.69 A massa molar de um composto orgânico destilado da madeira é 32,04 g·mol^{-1} e ele tem a seguinte composição por massa: 37,5% C, 12,6% H e 49,9% O. (a) Escreva a estrutura de Lewis do composto e determine os ângulos de ligação que envolvem os átomos de carbono e oxigênio. (b) Dê a hibridação dos átomos de carbono e oxigênio. (c) Diga se a molécula é polar ou apolar.

3.70 Desenhe as estruturas de Lewis de cada uma das seguintes espécies e prediga a hibridação de cada átomo de carbono: (a) H_2CCH^+; (b) $H_2CCH_3^+$; (c) $H_3CCH_2^-$.

3.71 (a) Desenhe os orbitais ligantes e antiligantes que correspondem à ligação σ em H_2. (b) Repita o procedimento para HF. (c) Como esses orbitais se comparam?

3.72 (a) Imagine uma espécie hipotética "HeH". Que carga (magnitude e sinal) ela deveria ter para produzir a molécula ou íon mais estável possível? (b) Qual seria a ordem de ligação máxima que essa molécula ou íon poderia ter? (c) Se a carga dessa espécie aumentasse ou diminuísse de uma unidade, qual seria o efeito sobre a ligação da da molécula?

3.73 (a) Coloque as seguintes moléculas na ordem crescente de comprimento da ligação C–F: CF^+, CF, CF^-. (b) Será que alguma dessas moléculas é diamagnética? Explique seu raciocínio.

3.74 Descreva o mais completamente possível a estrutura e as ligações do íon carbamato, $CO_2(NH_2)^-$. As ligações C–O são iguais a 128 pm e a ligação C–N a 136 pm.

3.75 A borazina, $B_3N_3H_6$, um composto que tem sido chamado "benzeno inorgânico", devido a sua estrutura hexagonal semelhante (mas com átomos B e N alternados substituindo os átomos C), é a base de uma extensa classe de compostos boro-nitrogênio. Escreva a estrutura de Lewis e diga qual é a composição dos orbitais híbridos utilizados por cada átomo B e N.

3.76 Sabendo que o carbono tem valência quatro em quase todos os seus compostos e que ele pode formar cadeias e anéis de átomos C, (a) desenhe duas das três possíveis estruturas de C_3H_4; (b) determine todos os ângulos de ligação de cada estrutura; (c) determine a hibridação dos átomos de carbono das duas estruturas; (d) verifique se as duas são estruturas de ressonância ou não e explique seu raciocínio.

3.77 (a)Desenhe as estruturas de Lewis das seguinte espécies: CH_3^+; CH_4; CH_3^-; CH_2; CH_2^{2+}; CH_2^{2-}. (b) Identifique cada uma delas como sendo ou não um radical. (c) Coloque-as na ordem crescente de ângulos de ligação HCH. Explique suas escolhas.

3.78 Observe as moléculas H_2CCH_2, H_2CCCH_2 e H_2CCCCH_2. (a) Desenhe estruturas de Lewis para elas. (b) Qual é a hibridação dos átomos C? (c) Que tipos de ligação existem entre os átomos de carbono (simples, dupla, etc.)? (d) Quais são os ângulos entre as ligações HCH, CCH e CCC dessas moléculas? (e) Será que todos os átomos de hidrogênio estão no mesmo plano? (f) Uma fórmula geral para moléculas desse tipo é $H_2C(C)_xCH_2$, em que x é 0, 1, 2, etc. O que pode ser dito sobre a orientação relativa dos átomos H das extremidades da cadeia em função de x?

3.79 O acetileno (etino), C_2H_2, pode ser polimerizado. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do acetileno e uma estrutura de Lewis para o produto da polimerização do acetileno. O polímero tem a fórmula $(CH)_n$, em que n é grande. (b) Imagine os polímeros poliacetileno e polietileno. Este último é um material isolante (usado para embalagens de plástico), enquanto que o poliacetileno é um material escuro que pode conduzir eletricidade quando devidamente tratado. Com base nas suas respostas para (a), sugira uma explicação para a diferença entre os dois polímeros.

3.80 Moléculas de corantes têm importância comercial, porque são intensamente coloridas. A maior parte das moléculas de corantes têm muitas ligações múltiplas e freqüentemente são aromáticas. Por que isso é importante para as propriedades dos corantes?

3.81 Trate o sistema π de uma molécula de corante, composta de N átomos C em uma cadeia conjugada, como se fosse uma caixa de comprimento NR, em que R é a distância média da ligação C–C. Sabendo que cada átomo contribui com um elétron e que cada estado da caixa pode acomodar dois elétrons, derive uma expressão para o comprimento de onda da luz absorvida pela transição de mais baixa energia. Seria necessário

aumentar o número de átomos de carbono da cadeia ou seria necessário diminuir a cadeia para deslocar o comprimento de onda para valores mais altos? Veja Técnica Principal 2, que vem logo depois destes exercícios.

3.82 Mostre que uma molécula com configuração π^4 tem uma distribuição eletrônica cilindricamente simétrica. *Sugestão*: Faça os orbitais π iguais a xf e yf, em que f é uma função independente de x e y.

3.83 Além de formar ligações σ e π semelhantes às dos orbitais *p*, os orbitais *d* podem se superpor para formar ligações δ (a) Desenhe diagramas de superposição mostrando três maneiras diferentes de combinar os orbitais *d* para formar ligações. (b) Coloque os três tipos de ligação *d–d* – σ, π e δ – na ordem decrescente de energia.

3.84 Um orbital *s* e um orbital *p* em átomos diferentes podem se superpor para formar orbitais moleculares. Uma dessas combinações forma uma ligação σ e a outra é não-ligante. Desenhe os diagramas que representam os dois tipos de superposição de orbitais que dão origem aos orbitais ligantes σ e não-ligantes.

3.85 (a) Descreva as mudanças que podem ocorrer nas ligações do benzeno se dois elétrons forem removidos do HOMO (orbital molecular ocupado de energia mais alta). Este processo corresponderia à oxidação do benzeno a $C_6H_6^{2+}$; (b) Descreva as mudanças que podem ocorrer nas ligações se dois elétrons forem adicionados ao LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia). Este processo corresponderia à redução do benzeno a $C_6H_6^{2-}$. Você esperaria que esses íons fossem diamagnéticos ou paramagnéticos?

3.86 (a) Confirme, utilizando a trigonometria, que os dipolos das três ligações de uma molécula trigonal piramidal, AB_3, não se cancelam e que a molécula é polar. (b) Mostre que os dipolos das quatro ligações de uma molécula tetraédrica, AB_4, se cancelam e que a molécula é apolar.

3.87 O benzino é uma molécula muito reativa de fórmula C_6H_4 que só pode ser detectada em baixas temperaturas. Ele está relacionado com o benzeno em função dos seis átomos de carbono do anel mas, em lugar de três duplas ligações, a estrutura é normalmente desenhada com duas ligações duplas e uma ligação tripla. (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para a molécula do benzino. Indique, na estrutura, a hibridação de cada átomo de carbono. (b) Use sua compreensão das ligações químicas para explicar por que essa molécula deve ser muito reativa.

3.88 Uma técnica importante de determinação das estruturas de compostos químicos é a difração de raios X (ver Técnica Principal 3). A análise cuidadosa dos dados permite aos químicos a determinação da posição relativa dos átomos dentro da rede cristalina. A partir desses dados, eles podem calcular as distâncias e os ângulos. (a) Consulte a literatura química e encontre duas publicações com dados de difração de raios X sobre os comprimentos da ligação S—O e os ângulos de ligação O—S—O de um sal que contém o íon sulfato, SO_4^{2-}. Alguns periódicos científicos, como *Acta Crystallographica*, publicam correntemente dados estruturais. Seu professor pode sugerir outras publicações que seriam boas fontes de dados estruturais. Certifique-se que anotou a referência bibliográfica completa (autores, título da revista, ano, volume e páginas), incluindo a fórmula do composto. (b) Qual é o erro, em termos de desvio-padrão, associado a cada número? Nos registros estruturais de boa qualidade, os desvios-padrão do último algarismo significativo são dados entre parênteses após o número. Assim, um valor de 249,2(1) pm significa 249,2 pm com desvio-padrão de 0,1 pm. (*Nota*: A maior parte dos dados estruturais são dados em ângströms (Å) em lugar de picômetros, com 1 Å = 100 pm.) (c) Diferenças em valores experimentais inferiores a mais de três vezes o desvio-padrão não são estatisticamente significativas. Com base nesse critério, as distâncias de ligação S—O e os ângulos são equivalentes entre si? (d) Compare os números que você encontrou com os obtidos por outros alunos da classe. (e) Discuta os fatores que levam às diferenças entre as distâncias de ligação S—O e os ângulos OSO.

3.89 O ciclo-propano, C_3H_6, é um hidrocarboneto formado por um anel de três átomos de carbono. (a) Determine a hibridação dos átomos de carbono. (b) Prediga os ângulos CCC e HCH de cada carbono, na base de sua resposta ao ítem (a). (c) Quais devem ser os ângulos CCC "reais" do ciclo-propano? (d) Que característica define uma ligação σ em relação a uma ligação π, por exemplo? (e) Como as ligações σ C—C do ciclo-propano ampliam a definição das ligações σ convencionais? (f) Faça um esquema dos orbitais moleculares para ilustrar sua resposta.

3.90 O diâmetro de uma molécula C_{60} é aproximadamente 700 pm. (a) Será que mais de um átomo de lantânio poderia ocupar o interior de uma molécula C_{60}? (b) Como é possível reduzir o C_{60} (seis reduções, etapa por etapa, até C_{60}^{6-} já foram obtidas), também é possível que um ânion La^{3+} exista no interior de uma molécula C_{60}. Será que dois íons La^{3+} poderiam ser colocados dentro de uma molécula C_{60}?

3.91 Em quais das seguintes moléculas pode ocorrer transição *n*-π? Explique suas escolhas. (a) Ácido fórmico, HCOOH; (b) etino, C_2H_2; (c) metanol, CH_3OH; (d) cianeto de hidrogênio, HCN. Veja Técnica Principal 2, que vem logo após estes exercícios.

3.92 As soluções de compostos que contêm íons Cu^{2+} em água são azuis devido à presença do íon complexo $Cu(H_2O)_6^{2+}$. Este íon absorve na região do visível? Sugira uma explicação. Veja Técnica Principal 2, que vem logo após estes exercícios.

3.93 Examine a ligação de $CH_2{=}CHCHO$. (a) Desenhe a estrutura de Lewis mais importante. Inclua todas as cargas formais diferentes de zero. (b) Identifique a composição das ligações e a hibridação de cada par isolado – por exemplo, escrevendo σ (H1*s*,C2*sp*^{2}). (c) Desenhe um diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares para os elétrons π e esquematize os orbitais moleculares correspondentes. (d) Escreva a configuração dos elétrons π de $CH_2{=}CHCHO$.

3.94 Os diodos emissores de luz (LEDs) contêm junções p-n. O circuito de um LED é construído de modo a que os elétrons da fonte entrem na banda de condução do lado do tipo n. Ao fluir, os elétrons são jogados na banda de condução do lado do tipo p, que pode acumular mais elétrons. Isso acontece porque os elétrons estão em níveis de energia mais altos na banda do lado n. Após ocupar a banda de alta energia do lado do tipo p, os elétrons caem nos níveis de energia mais baixa, exceto se os níveis estiverem completos. Quando essa transição ocorre, energia é liberada na forma de luz. (a) Explique, em termos do movimento dos elétrons, por que um LED não pode ser feito pela junção de silício puro e silício dopado com fósforo. (b) Se a direção do circuito do LED fosse invertida, para que os elétrons fluissem da fonte diretamente para o lado do tipo p da junção p-n, para onde iriam os elétrons ao entrar a junção p-n? (Em outras palavras, diga que bandas receberiam os elétrons e se os elétrons poderiam fluir para outras bandas.) (c) Você esperaria que o LED emitisse luz se ele fosse colocado no circuito invertido descrito na parte (b)? Explique sua resposta.

TÉCNICA PRINCIPAL 2 ESPECTROMETRIA DE ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Todas as cores da vegetação a nossa volta são conseqüência da absorção e reflexão seletiva da luz visível. Se os nossos olhos fossem sensíveis à radiação ultravioleta – a radiação eletromagnética de comprimentos de onda menores (freqüências maiores) do que os da luz violeta – poderíamos ver uma variedade de cores ainda maior porque as substâncias também absorvem e refletem seletivamente na região do ultravioleta. As abelhas têm essa capacidade e podem "ver" na faixa do ultravioleta e no visível. A absorção e transmitância seletiva da luz visível e da radiação ultravioleta é a base de uma técnica espectroscópica de identificação de compostos e determinação de suas concentrações em amostras.

Técnica

Quando a radiação eletromagnética incide em uma molécula, ocorre excitação de elétrons para um estado de maior energia. A radiação de freqüência ν (nu) pode aumentar a energia da molécula em ΔE, em que:

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

Esta é a *condição de freqüência de Bohr*, que já encontramos na Seção 1.6. h é a constante de Planck. Nos comprimentos de onda típicos do ultravioleta (300 nm ou menos, que correspondem à freqüência de aproximadamente 10^{15} Hz), um fóton possui energia suficiente para excitar os elétrons de uma molécula, alterando a configuração eletrônica. Se existir um orbital vazio na distância correta, a radiação incidente pode excitar o elétron e ser, então, absorvida. O estudo da absorção no visível e no ultravioleta, portanto, dá informações sobre os níveis eletrônicos de energia das moléculas.

Espectros de absorção no visível e ultravioleta (UV) são medidos em espectrômetros de absorção. A fonte emite intensa radiação no visível ou no ultravioleta do espectro. Os comprimentos de onda podem ser selecionados com um prisma de vidro para a luz visível e um prisma de quartzo ou uma rede de difração para a radiação ultravioleta (que é absorvida pelo vidro). A Figura 1 mostra um espectro típico de absorção, o da clorofila. Note que a clorofila absorve luz vermelha e azul, e reflete a luz verde presente na luz branca. É por isto que a maior parte da vegetação parece verde. O espectro ajuda a avaliação quantitativa da absorção e permite a análise precisa da capacidade de absorção de energia de uma molécula.

Cromóforos

O aparecimento de certas bandas de absorção no espectro visível e ultravioleta está ligado à presença de certos grupos característicos de átomos nas moléculas. Estes grupos de átomos são denominados *cromóforos*, das palavras gregas para "que trazem a cor".

Um importante cromóforo é a ligação dupla carbono-carbono. Em termos da linguagem da teoria de orbitais moleculares, quando energia é absorvida ocorre uma transição eletrônica por excitação de um elétron de um orbital ligante π a um orbital antiligante π^*. Esta transição é conhecida como *transição* π-π^* *(pi-pi estrela)* (Fig. 2). Esta transição ocorre em 160 nm aproximadamente, na região do ultravioleta. A transição pode ocorrer, porém, na região do visível quando a diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes diminui. Isto ocorre se a molécula tiver uma cadeia de ligações simples e duplas alternadas. Estas ligações duplas "conjugadas" ocorrem em compostos como o caroteno (veja a estrutura 48 no Cap. 3), que é parcialmente responsável pela cor das cenouras, mangas e caquis. Compostos semelhantes são responsáveis pela cor dos camarões e dos flamingos. Esta transição também é a principal responsável pela visão, conforme explicado na Seção 3.8.

Outro cromóforo importante é o grupo carbonila, >C=O, que absorve em 280 nm aproximadamente. A transição responsável por esta absorção é a excitação eletrônica de um par isolado do átomo de oxigênio (um elétron "não-ligante", n) a um orbital vazio antiligante π^* da ligação dupla C=O (Fig. 3). Esta transição é chamada de *transição* n-π^* (*n-pi estrela*).

FIGURA 1 Espectro de absorção óptica da clorofila em um gráfico da percentagem de absorção contra o comprimento de onda. A clorofila *a* está em vermelho e a clorofila *b* em azul.

FIGURA 2 Na transição $\pi - \pi^*$, um elétron de um orbital ligante p é excitado a um orbital antiligante π^*.

Um íon de metal *d* também pode ser responsável pela cor, como se pode ver pela grande variedade de cores de complexos metálicos *d* (veja o Capítulo 16). Dois tipos de transição podem estar envolvidos. No primeiro, chamado de *transição d-d*, um elétron é excitado de um orbital *d*, com uma certa energia, para um orbital *d*, com energia mais elevada. Como as diferenças de energia entre os orbitais *d* são muito pequenas, a luz visível tem a energia necessária para provocar essa excitação. As cores são absorvidas da luz branca e as amostras adquirem cores complementares às absorvidas (Fig. 4). Um segundo tipo de transição que envolve os orbitais *d* é a chamada *transição de transferência de carga*, na qual elétrons dos átomos ligados ao átomo central migram para orbitais *d* do metal ou vice-versa. Esta transferência de carga pode levar a uma absorção muito intensa. Ela é responsável, por exemplo, pela forte coloração roxa dos íons permanganato, MnO_4^-.

Exercícios relacionados: 3.81, 3.91 e 3.92

FIGURA 3 Em uma transição $n-\pi^*$ do grupo carbonila, um elétron de um orbital não-ligante (localizado no átomo de oxigênio) é excitado a um orbital antiligante π^* espalhado sobre os dois átomos.

FIGURA 4 A cor percebida de um complexo, sob luz branca, é a cor complementar da luz que ele absorve. Nesta roda de cores, as cores complementares estão em posições opostas. Os números representam comprimentos de onda aproximados, em nanômetros.

Propriedades dos Gases

4

Quais São as Idéias Importantes? Como todos os gases se comportam de maneira semelhante, o mesmo conjunto de equações pode ser usado para prever seu comportamento. Essas equações descrevem um modelo de gás no qual as moléculas estão em movimento randômico permanente, e estão tão separadas que não interagem umas com as outras.

Por Que Precisamos Estudar este Assunto? Tratamos, nos primeiros três capítulos, da natureza dos átomos, moléculas e íons. A matéria é composta de um número muito grande dessas partículas e é preciso estudar as propriedades da matéria para ver como elas emergem das propriedades das partículas que a formam. Os gases são o estado mais simples da matéria; logo, as ligações entre as propriedades das moléculas e da matéria são relativamente simples de identificar Usaremos esses conceitos em outros capítulos para estudar a termodinâmica, o equilíbrio e as velocidades de reações químicas.

O Que Devemos Saber para Entender o Capítulo Precisamos estar familiarizados com as unidades SI (Apêndice 1B) e os conceitos de força e energia (Seção A). Este capítulo também desenvolve as técnicas da estequiometria das reações (Seção L), estendendo-as aos gases.

A atmosfera é uma camada preciosa de gases presa pela gravidade à superfície da Terra. Metade da massa da atmosfera está abaixo de 5,5 km de altitude. Se estivéssemos longe, no espaço, em um ponto onde a Terra pareceria ter o tamanho de uma bola de futebol, a atmosfera pareceria ter apenas 1mm de espessura (Fig. 4.1). No entanto, essa camada fina e delicada é essencial para a vida: ela nos protege da radiação de alta energia e fornece substâncias necessárias à vida, como o oxigênio, o nitrogênio, o dióxido de carbono e a água.

Os gases da atmosfera não são os únicos que iremos encontrar. Onze dos elementos são gases nas condições normais (Fig. 4.2). O mesmo acontece com muitos compostos de massas moleculares baixas, como o metano, CH_4, do gás natural, e o propano, C_3H_8, do gás de fogão. Todas as substâncias que são gases nas temperaturas ordinárias são moleculares, exceto os seis gases nobres, que são monoatômicos (isto é, suas moléculas são formadas por um só átomo).

Seguiremos, neste capítulo, um típico roteiro científico. Vamos coletar, inicialmente, observações experimentais sobre as propriedades dos gases e resumi-las matematicamente. Em seguida, formularemos um modelo molecular qualitativo simples para os gases, sugerido por essas observações, que, depois, expressaremos quantitativamente. Por fim, utilizaremos observações experimentais mais detalhadas para refinar o modelo, de modo a incluir as propriedades dos gases reais.

FIGURA 4.1 A fina camada da atmosfera terrestre vista do espaço.

H
He
N O F Ne
Cl Ar
Kr
Xe
Rn

FIGURA 4.2 Os 11 elementos que são gases nas condições normais. Note que eles ficam na parte superior, à direita da Tabela Periódica.

NATUREZA DOS GASES

Uma notável característica dos gases é que muitas das suas propriedades físicas são muito semelhantes, particularmente em pressões baixas. Por isso, ao invés de descrever as propriedades dos gases uma de cada vez, podemos descrevê-las todas ao mesmo tempo. Logo, nossa primeira tarefa é descobrir e descrever essas propriedades comuns a todos os gases. Então poderemos perguntar *por que* todos os gases comportam-se de forma semelhante e tentar construir um modelo dessa forma de matéria.

4.1 Observação dos Gases

Os gases são um exemplo de matéria formada por número muito grande de moléculas e suas propriedades são conseqüência do comportamento dessas partículas. Quando, por exemplo, fazemos uso de uma bomba de bicicleta, podemos ver que o ar é **compressível**, isto é, que ele pode ser confinado em um volume menor do que o volume original. A observação de que os gases são mais compressíveis do que os sólidos e líquidos sugere que existe muito espaço livre entre as moléculas dos gases. Também sabemos, a partir da experiência diária, por exemplo, deixando escapar o ar de um balão inflado, que um gás também se expande rapidamente para encher o espaço disponível. Esta observação sugere que as moléculas se movem rapidamente e respondem prontamente a mudanças do volume que podem ocupar. Como a pressão do balão é a mesma em todas as direções, podemos inferir que o movimento das moléculas é caótico, sem que qualquer direção seja favorecida. Nossa primeira imagem primitiva de um gás poderia ser, então, a de uma coleção de moléculas amplamente espaçadas que estão em incessante movimento aleatório. Usaremos, adiante no capítulo, observações mais quantitativas para refinar esse modelo simples.

O fato de os gases serem facilmente compressíveis e preencherem o espaço disponível sugere que suas moléculas estão muito afastadas umas das outras e em movimento caótico incessante.

4.2 Pressão

Se você já encheu um pneu de bicicleta ou apertou um balão cheio de ar, experimentou uma força oposta vinda do ar confinado. A **pressão**, P, de um gás é a força, F, exercida pelo gás, dividida pela área, A, sobre a qual a força se aplica:

$$\text{Pressão} = \frac{\text{força}}{\text{área}} \qquad \text{ou, mais simplesmente} \qquad P = \frac{F}{A} \tag{1}$$

A unidade SI de pressão é o **pascal**, Pa:

$$1\ \text{Pa} = 1\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$$

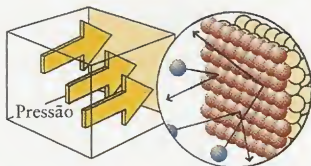
Será que todas as moléculas de um gás atingem as paredes do recipiente com a mesma força?

FIGURA 4.3 A pressão de um gás surge da colisão das moléculas com as paredes do recipiente. A "tempestade" de colisões exerce uma força quase estacionária nas paredes.

Media Link Animação Figura 4.3 Pressão de um gás

Em termos do modelo dos gases que estamos desenvolvendo, a pressão que um gás exerce sobre as paredes do recipiente que o contém é o resultado das colisões das moléculas com a superfície do recipiente (Fig. 4.3). Quanto mais forte for a "tempestade" das moléculas sobre a superfície, maior será a força e, conseqüentemente, a pressão. Qualquer objeto na superfície da Terra é afetado por uma tempestade invisível de moléculas que o atinge continuamente e exerce uma força sobre ele. Até mesmo em um dia aparentemente tranqüilo, estamos no meio de uma tempestade molecular.

A pressão exercida pela atmosfera pode ser medida de várias maneiras, mais comumente com manômetros. Quando usamos um manômetro para medir a pressão do ar em um pneu, estamos, na verdade, medindo a "pressão do manômetro", a diferença entre a pressão dentro do pneu e a pressão atmosférica. Um pneu vazio tem pressão zero, porque a pressão dentro do pneu é igual à pressão atmosférica. Um manômetro ligado a um equipamento científico, entretanto, mede a pressão *verdadeira* no aparelho.

A pressão da atmosfera é medida com um **barômetro**, um instrumento inventado no século XVII por Evangelista Torricelli, um aluno de Galileo. Torricelli (cujo nome significa, por coincidência, "torre pequena" em italiano) fabricou uma torre de mercúrio líquido, que é muito denso. Ele selou um tubo longo de vidro em um dos lados, encheu-o com mercúrio e o inverteu em um becher (Fig. 4.4). A coluna de mercúrio caiu até que a pressão que ela exercia sobre a base se igualasse à pressão exercida pela atmosfera. Para interpretar as medidas feitas com um barômetro é preciso saber como a altura da coluna depende da pressão atmosférica.

COMO FAZEMOS ISSO?

Desejamos encontrar a relação entre a altura, h, da coluna de mercúrio e a pressão atmosférica, P. Suponhamos que a área da seção transversal da coluna é A. O volume de mercúrio da coluna é a altura do cilindro multiplicada pela área da seção transversal, $V = hA$. A massa, m, desse volume de mercúrio é o produto da densidade, d, pelo volume, ou $m = dV = dhA$. Essa massa de mercúrio é empurrada pela força da gravidade. A força total que esta última exerce sobre sua base é o produto da massa pela aceleração da queda livre (ou aceleração da gravidade, a aceleração devida à gravidade), g, ou $F = mg$. Então, a pressão na base da coluna, a força dividida pela área, é

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{dhAg}{A} = dhg$$

Essa equação mostra que a pressão, P, exercida pela coluna de mercúrio é proporcional à altura da coluna. O mercúrio colocado em um tubo selado em uma das extremidades e invertido em uma piscina de mercúrio cairá até que a pressão exercida pelo mercúrio equilibre a pressão atmosférica. A altura da coluna, portanto, pode ser usada como uma medida da pressão atmosférica.

Mostramos que a pressão de um gás pode ser relacionada à altura de uma coluna de líquido e a sua densidade por

$$P = dhg \qquad (2)$$

A pressão é obtida em pascals quando a densidade, a altura da coluna e o valor de g são expressos em unidades SI.

Altura proporcional à pressão atmosférica

Pressão da coluna de mercúrio

Pressão da atmosfera

FIGURA 4.4 Uso de um barômetro para medir a pressão da atmosfera. A pressão atmosférica é equilibrada pela pressão exercida pela coluna de mercúrio. A altura da coluna é proporcional à pressão atmosférica. Por isto, é possível monitorar a pressão pela medida da altura da coluna.

EXEMPLO 4.1 Amostra de exercício: Cálculo da pressão atmosfera a partir da altura de uma coluna de líquido

Suponhamos que a altura da coluna de mercúrio em um barômetro é 760. mm (escreve-se 760. mmHg e lê-se "760 milímetros de mercúrio"). Qual é a pressão atmosférica em pascals?

SOLUÇÃO Como a densidade do mercúrio em 20°C é 13,546 $g \cdot cm^{-3}$ (que corresponde a 13.546 $kg \cdot m^{-3}$) e a aceleração da gravidade na superfície da Terra é 9,80665 $m \cdot s^{-2}$, podemos concluir que a pressão atmosférica é

$$P = dhg = (13\,546 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) \times (0{,}760 \text{ m}) \times (9{,}806\,65 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2})$$
$$= 1{,}01 \times 10^5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} = 1{,}01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Essa pressão também pode ser escrita como 101 kPa, em que 1 kPa = 10^3 Pa. A aceleração da gravidade varia na superficie da Terra e depende da altitude. Em todos os cálculos deste texto, usaremos o valor "padrão" de g, acima.

TESTE 4.1A Qual é a pressão atmosférica se a altura da coluna de mercúrio, em um barômetro, é 756 mm?

[*Resposta*: 100 kPa]

TESTE 4.1B A densidade da água em 20°C é 0,998 $g \cdot cm^{-3}$. Que altura tem a coluna de líquido de um barômetro de água quando a pressão atmosférica corresponde a 760. mm de mercúrio?

Os **manômetros** são dispositivos usados para medir a pressão do interior de recipientes de laboratório (Fig. 4.5). São tubos em forma de U ligados ao recipiente do experimento. O outro lado do tubo pode ser aberto à atmosfera ou selado. No caso do "manômetro de tubo aberto" (como o da Fig. 4.5a), a pressão no sistema é igual à da atmosfera quando os níveis do líquido em cada braço do tubo em U são iguais. Se, no manômetro aberto, o nível de mercúrio no lado do recipiente está acima do nível do que está do lado aberto, a pressão no interior do recipiente é inferior à pressão atmosférica. No caso do "manômetro de tubo fechado" (como o da Fig. 4.5b), um lado está ligado a um frasco fechado (o sistema) e o outro lado está sob vácuo. A diferença das alturas das duas colunas é proporcional à pressão no sistema.

Suponhamos, por exemplo, que a altura da coluna de mercúrio, do lado do sistema, de um manômetro de mercúrio de tubo aberto está 10. mm acima da altura do lado aberto quando a

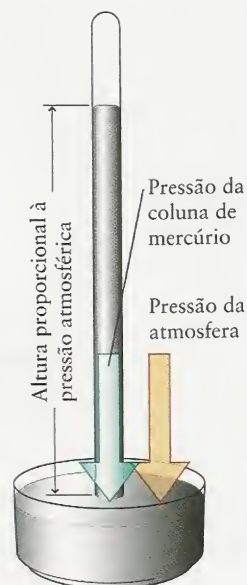
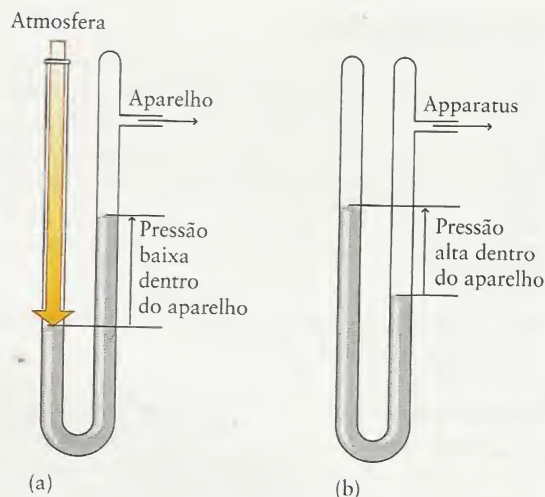



FIGURA 4.5 (a) Manômetro de tubo aberto. A pressão do interior no aparelho ao qual o tubo fino horizontal está ligado trabalha contra a pressão externa. Nessas condições, a pressão dentro do sistema é menor do que a pressão atmosférica em uma quantidade proporcional à diferença de altura do líquido nos dois braços. (b) Manômetro de tubo fechado. A pressão no aparelho ligado é proporcional à diferença das alturas do líquido nos dois braços. O volume do lado fechado está sob vácuo.

pressão atmosférica corresponde a 756 mm de mercúrio. A pressão no interior do sistema corresponde, então, a 756 mm – 10 mm = 746 mm de mercúrio (746 mmHg). Para expressar a pressão em pascals, é necessário converter as unidades para o sistema SI e usar a Eq. 2 para escrever:

$$P = (13\,546 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) \times (0{,}746 \text{ m}) \times (9{,}806\,65 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2})$$
$$= 9{,}91 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} = 9{,}91 \times 10^4 \text{ Pa, ou } 99{,}1 \text{ kPa}$$

TABELA 4.1 Unidades de Pressão

Unidade SI: pascal (Pa)

$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2} = \text{N}\cdot\text{m}^{-2}$

Unidades convencionais

1 bar = 10^5 Pa = 100 kPa

1 atm = **1,013 25** × 10^5 Pa = **101,325** kPa

1 atm = **760** Torr

1 atm = 14,7 $\text{lb}\cdot\text{inch}^{-2}$ (psi)

* Os valores em negrito são exatos. Veja na contracapa posterior mais relações. N, newton.

TESTE 4.2A Qual é a pressão dentro de um sistema quando o nível de mercúrio na coluna do lado do sistema, em um manômetro de mercúrio de tubo aberto, é 25 mm inferior ao da coluna do lado da atmosfera, quando a pressão atmosférica corresponde a 760. mmHg?

[*Resposta*: 785 mmHg, 104 kPa]

TESTE 4.2B Qual é a pressão em milímetros de mercúrio dentro de um sistema quando um manômetro de mercúrio *fechado* acusa uma diferença de altura de 10. cm (mais alto no lado fechado)?

A pressão de um gás, a força que o gás exerce dividida pela área em que ela se aplica, surge dos impactos entre suas moléculas.

4.3 Unidades Alternativas de Pressão

Embora a unidade SI de pressão seja o pascal, Pa, outras unidades são muito utilizadas e é importante conhecê-las (Tabela 4.1).

A altura da coluna de mercúrio de um barômetro em um dia típico, ao nível do mar, é aproximadamente 760 mm, que, como vimos no Exemplo 4.1, corresponde a 101 kPa. Essa pressão poderia ser registrada como 760 mmHg. A unidade 1 mmHg, entretanto, foi substituída pela unidade torr (em homenagem a Torricelli), com 1 Torr = 1 mmHg. Assim, a pressão atmosférica normal é aproximadamente 760 Torr. Como lidamos comumente com substâncias em condições próximas da pressão atmosférica, é conveniente usar a unidade **atmosfera** (atm), em que 1 atm = 760 Torr, exatamente. A relação de conversão *exata* entre pascal e atmosfera é

$$1 \text{ atm} = 1{,}013\,25 \times 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$$

O nome da unidade, como todos os nomes comuns derivados de nomes próprios começa por letra minúscula, torr. O símbolo da unidade, no entanto, é Torr (com letra maiúscula inicial).

As unidades mmHg e Torr não são *exatamente* iguais. 1 Torr = (1/760) exatamente. 1 mmHg é a pressão exercida por uma coluna de mercúrio de altura 1 mm em um determinado campo gravitacional e a uma dada temperatura. Na prática, as unidades podem ser usadas indiferentemente, mas hoje prefere-se usar Torr.

A pressão atmosférica varia com a altitude e o clima. A pressão da atmosfera na altura de cruzeiro de um jato comercial (10 km) é aproximadamente 200 Torr e, por isso, as cabines de avião devem ser pressurizadas.Uma região de pressão atmosférica muito baixa, como uma área de baixa pressão na carta climática da Figura 4.6, tem tipicamente pressões da ordem de 0,98 atm ao nível do mar. A pressão no olho de um furacão chega a 0,90 atm. Uma região típica de pressão alta chega a 1,03 atm. A definição de 1 atm em pascals é numericamente desagradável e, por isto, os cientistas também usam a unidade **bar**:

O nome *bar* vem da palavra grega para "pesado".

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

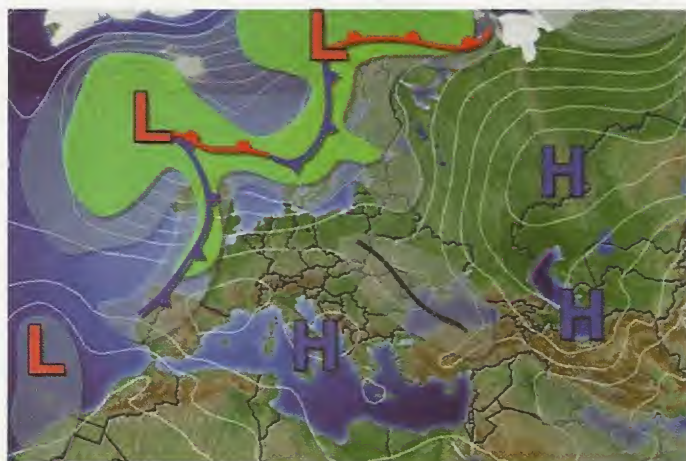



FIGURA 4.6 Mapa meteorológico típico que mostra a Europa e o Atlântico Norte. As curvas fechadas são chamadas de isóbaras e são contornos de pressão atmosférica constante. As regiões de baixa pressão (L) são chamadas de ciclones e, as de alta pressão (H), de anticiclones.

FIGURA 4.7 (a) No experimento de Boyle, um gás é aprisionado pelo mercúrio no lado fechado de um tubo em forma de J. (b) O volume do gás aprisionado diminui quando a pressão sobre ele aumenta pela adição de mercúrio pelo lado aberto do tubo.

Essa relação é exata. Isso significa que 1 bar é aproximadamente 1% menor do que 1 atm (especificamente, 1 atm =1,013 25 bar).

As unidades práticas de pressão são torr e atmosfera. A unidade SI é o pascal. As unidades de pressão se interconvertem segundo as informações da Tabela 4.1.

TESTE 4.3A Expresse a pressão de 500. Torr em atmosferas.

[*Resposta*: 0,658 atm]

TESTE 4.3B A pressão atmosférica na cidade de Denver, no Colorado, Estados Unidos, chegou certo dia a 630 Torr. Expresse essa pressão em pascals.

LEIS DOS GASES

Os sumários das propriedades dos gases, particularmente a variação da pressão com o volume e a temperatura, são conhecidos como as "leis dos gases". As primeiras medidas confiáveis das propriedades dos gases foram feitas pelo cientista anglo-irlandês Robert Boyle, em 1662, ao estudar o efeito da pressão sobre o volume. Um século e meio depois, um passatempo novo, o uso de balões de ar quente, motivou dois cientistas franceses, Jacques Charles e Joseph-Louis Gay-Lussac, a descobrirem outras leis dos gases. Charles e Gay-Lussac descobriram como a temperatura de um gás afeta sua pressão, volume e densidade.

FIGURA 4.8 A lei de Boyle resume o efeito da pressão sobre o volume de uma quantidade fixa de gás em temperatura constante. Quando a pressão da amostra de gás aumenta, o volume diminui.

Media Link — Gráficos Animados — Figura 4.8 Lei de Boyle

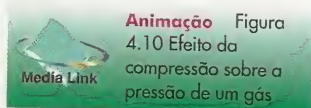
4.4 Lei de Boyle

Boyle usou um tubo longo de vidro moldado em forma de J, com o lado menor lacrado (Fig. 4.7), no qual verteu mercúrio, prendendo ar no lado menor do tubo. Quanto mais mercúrio ele adicionava, mais o gás era comprimido. Ele concluiu que o volume de uma quantidade fixa de gás (o ar, neste caso) diminui quando a pressão sobre ele aumenta. A Figura 4.8 mostra um gráfico da dependência. A curva da figura é uma **isoterma**, que é um termo geral para um gráfico que mostra a variação de uma propriedade em temperatura constante. Os cientistas, entretanto, procuram sempre colocar os dados experimentais em gráficos de modo a obter linhas retas, porque esses gráficos são mais fáceis de serem identificados, analisados e interpretados. Obtém-se uma linha reta com os dados de Boyle quando se faz o gráfico da pressão contra o inverso do volume (Fig. 4.9). Isso significa que, *para uma quantidade fixa de gás em temperatura constante, o volume é inversamente proporcional à pressão.*

$$\text{Volume} \propto \frac{1}{\text{pressão}} \quad \text{ou, simplesmente,} \quad V \propto \frac{1}{P} \tag{3a}$$

FIGURA 4.9 Em um gráfico da pressão contra o inverso do volume, obtém-se uma linha reta. A lei de Boyle falha em pressões altas e não se obtém uma linha reta nessas regiões (não mostradas).

Como será que a freqüência de colisões das moléculas de um gás com as paredes do recipiente muda quando o volume do gás diminui em temperatura constante?

FIGURA 4.10 (a) A pressão de um gás surge do impacto de suas moléculas contra as paredes do recipiente. (b) Quando o volume da amostra diminui, existem mais moléculas por volume, logo, existe um maior número de colisões com as paredes. Como o grau de impacto nas paredes aumenta, o mesmo acontece com a pressão.

Media Link **Animação** Figura 4.10 Efeito da compressão sobre a pressão de um gás

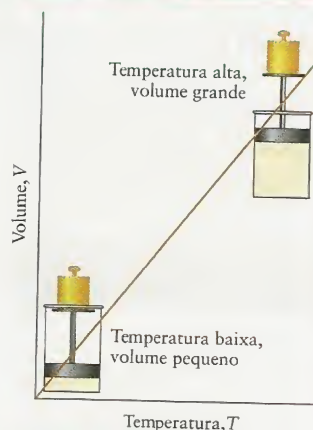
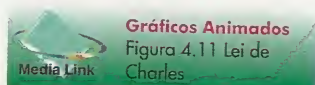



FIGURA 4.11 Quando a temperatura de um gás aumenta e o volume pode se alterar em pressão constante (como evidenciado pelo peso constante que atua sobre o pistão), o volume aumenta. O gráfico do volume contra a temperatura é uma linha reta.

Media Link **Gráficos Animados** Figura 4.11 Lei de Charles

Dito de outra forma, a pressão exercida por uma determinada quantidade de gás em temperatura constante é inversamente proporcional ao volume que ele ocupa:

$$\text{Pressão} \propto \frac{1}{\text{volume}} \quad \text{ou, simplesmente} \quad P \propto \frac{1}{V} \tag{3b}$$

Essas duas relações equivalentes são conhecidas como **lei de Boyle.** A lei afirma que a compressão isotérmica (em temperatura constante) de um gás até a metade do volume inicial, de 1 l a 0,5 L, por exemplo, duplica a pressão do gás.

Pode-se escrever a lei de Boyle como P = constante/V que se rearranja a

$$PV = \text{constante} \tag{4}$$

Nosso modelo do gás é consistente com a lei de Boyle. Quando um gás é comprimido, suas moléculas são confinadas em um volume menor. Aumenta a população de partículas no interior do recipiente e o número de colisões entre as moléculas e as paredes, na unidade de tempo, aumenta (Fig. 4.10). Como resultado, elas exercem uma força total maior sobre as paredes, dando origem à pressão mais alta, de acordo com a lei de Boyle.

EXEMPLO 4.2 Uso da lei de Boyle

Imaginemos que ao se empurrar o pistão de uma bomba de bicicleta, o volume dentro da bomba diminua de 100 cm^3 para 20. cm^3 antes que o ar comprimido flua para o pneu. Suponhamos que a compressão é isotérmica. Calcule a pressão do ar comprimido na bomba, se a pressão inicial é 1,00 atm.

ESTRATÉGIA Espera-se que a pressão final, P_2, seja mais alta do que a pressão inicial, P_1, porque o volume ocupado pelo ar diminuiu. Como o produto da pressão pelo volume é constante, podemos usar a Eq. 4 e escrever

$$P_2V_2 = P_1V_1 \quad \text{ou} \quad \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

em que V_1 é o volume inicial e V_2 é o volume final. Podemos rearranjar a expressão para P_2 em termos de P_1 e da relação entre os volumes e substituir os dados.

SOLUÇÃO

Etapa 1 De $P_2V_2 = P_1V_1$

$$P_2 = \frac{V_1}{V_2} \times P_1$$

Etapa 2 Substituindo os dados,

$$P_2 = \frac{100.\ \text{cm}^3}{20.\ \text{cm}^3} \times (1{,}00\ \text{atm}) = 5{,}0\ \text{atm}$$

A pressão final, como esperado, é maior.

TESTE 4.4A Uma amostra de neônio cujo volume é $1{,}00 \times 10^{-2}$ l em 200. Torr se expande isotermicamente em um tubo evacuado cujo volume é 0,200 l. Qual é a pressão final do neônio no tubo?

[*Resposta*: 10,0 Torr]

TESTE 4.4B Uma amostra de gás que está no cilindro de uma máquina de teste ocupa o volume de 80. cm^3 sob 1,00 atm. Ela sofre compressão isotérmica até 3,20 atm sob o efeito de um pistão. Qual é o volume final da amostra?

A pressão de uma quantidade fixa de gás em temperatura constante é inversamente proporcional ao volume; PV = constante.

4.5 Lei de Charles

Charles e Gay-Lussac foram inspirados pelos problemas associados com a nova tecnologia de vôo em balão e levaram a cabo várias experiências, independentemente, na esperança de melhorar o desempenho dos balões. Eles descobriram que, mantendo constante a pressão, o volume de um gás aumenta quando a temperatura aumenta. Ao colocar em gráfico o volume contra a temperatura, obtém-se uma linha reta (Fig. 4.11). Pode-se concluir que, *o volume de uma quantida-*

de fixa de gás sob pressão constante varia linearmente com a temperatura. Essa relação é chamada a lei de Charles.

Quando dados obtidos de medidas semelhantes em diferentes gases e a diferentes pressões são colocados em gráfico, pode-se ver que as linhas retas se interceptam em um mesmo ponto (Fig. 4.12). A extensão de um gráfico além da faixa dos dados é chamada de **extrapolação**, e dizemos que a extrapolação das linhas retas leva ao mesmo ponto. No caso da lei de Charles, esse ponto corresponde ao volume zero e à temperatura −273,15°C. Esse ponto não pode ser alcançado na prática, porque nenhum gás real tem volume zero e todos os gases reais se condensam a líquidos antes de alcançar esta temperatura. Além disto, como um volume não pode ser negativo, a temperatura −273,15°C deve ser a mais baixa possível. Este é o valor que corresponde a zero na escala Kelvin. Em conseqüência, se usarmos a temperatura absoluta, T, podemos escrever a lei de Charles como

A escala Kelvin de temperaturas absolutas está descrita no Apêndice 1B: a temperatura em kelvins (K) é obtida somando-se 273,15 à temperatura em graus Celsius (°C).

$$\text{Volume} \propto \text{temperatura absoluta} \quad \text{ou, mais simplesmente} \quad V \propto T \qquad (5)$$

Essa expressão nos diz que se a temperatura (absoluta) de uma quantidade fixa de gás sob pressão constante é duplicada, então o volume dobra. Assim, se um gás é aquecido de 300. K (27°C) até 600. K (327°C), em um recipiente provido com um pistão, seu volume dobra.

Uma expressão semelhante resume a variação da pressão de uma amostra de gás que é aquecido em um recipiente de volume fixo. A pressão varia linearmente com a temperatura e os dados experimentais podem ser extrapolados para a pressão zero em −273,15°C (Fig. 4.13). Pode-se, então, escrever

$$\text{Pressão} \propto \text{temperatura absoluta} \quad \text{ou simplesmente} \quad P \propto T \qquad (6)$$

Isto significa que quando a temperatura absoluta dobra, a pressão dobra, mantidos constantes a quantidade e o volume do gás.

FIGURA 4.12 A extrapolação de dados de vários gases, como os da Figura 4.11, sugere que o volume de todos os gases deve chegar a zero em $T = 0$ (−273°C). Na prática, todos os gases se condensam a líquidos antes que essa temperatura seja alcançada.

TESTE 4.5A Um tanque rígido de oxigênio colocado no exterior de um edifício tem a pressão de 20,00 atm às 6 horas da manhã, quando a temperatura é 10.°C. Qual será a pressão no tanque às 18 horas, quando a temperatura chega a 30.°C?

[*Resposta*: 21,4 atm]

TESTE 4.5B Uma amostra de gás hidrogênio sob 760. mmHg na temperatura 20.°C é aquecida até 300.°C em um recipiente de volume constante. Qual é a pressão final da amostra?

Pode-se explicar o efeito da temperatura sobre a pressão de um gás em um recipiente de volume constante acrescentando uma característica nova a nosso modelo molecular: *quando a temperatura de um gás aumenta, a velocidade média das moléculas aumenta.* Como resultado desse aumento na velocidade média, as moléculas chocam-se com as paredes com freqüência maior e com maior força. Portanto, o gás exerce pressão maior quando a temperatura aumenta sob volume constante. Podemos usar esse mesmo modelo de gás para explicar o efeito da temperatura sobre o volume de um gás sob pressão constante. Para impedir o aumento da pressão sob temperatura constante, o volume disponível para o gás deve aumentar, para que menos moléculas possam se chocar com as paredes no mesmo intervalo de tempo.

O volume de uma quantidade fixa de gás em um recipiente sob pressão constante é diretamente proporcional à temperatura absoluta: $V \propto T$. A pressão de uma quantidade fixa de gás em um recipiente de volume constante é diretamente proporcional à temperatura absoluta: $P \propto T$.

4.6 Princípio de Avogadro

Uma terceira contribuição para nossa compreensão dos gases foi dada pelo cientista italiano Amedeo Avogadro, cujo trabalho ajudou os cientistas a aceitar a realidade dos átomos. O **volume molar**, V_m, de uma substância – qualquer substância, não só um gás – é o volume ocupado por um mol de moléculas. Especificamente, se V é o volume de uma amostra e n é a quantidade (em mols) de moléculas que a amostra contém, o volume molar é

FIGURA 4.13 A pressão de uma quantidade fixa de gás em um recipiente de volume constante é proporcional à temperatura absoluta. Note o aumento da pressão no cilindro (representada pelo aumento do peso sobre o pistão) com o aumento da temperatura. A pressão extrapola a zero em $T = 0$.

Media Link **Gráficos Animados** Figura 4.11 Lei de Charles

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (7)^*$$

A Figura 4.14 mostra alguns resultados de medidas de volumes molares de gases na mesma pressão e mesma temperatura. Pode-se ver que todos os volumes molares são muito próximos. Resultados como esses sugerem que, *nas mesmas condições de temperatura e pressão, um determinado número de moléculas de gás ocupa o mesmo volume, independentemente de sua identidade química.* Essa observação é hoje conhecida como o **princípio de Avogadro.**

Princípio de Avogadro e não lei, porque ele se baseia não somente em observações experimentais, mas também em um modelo da matéria – a matéria é feita de moléculas.

Da definição do volume de molar tem-se que

$$V = nV_m \quad (8)$$

Essa expressão nos diz que, quando o número de mols de moléculas dobra sob temperatura e pressão constantes, o volume ocupado pelo gás também dobra. Esse comportamento está de acordo com nosso modelo dos gases. Nele, as moléculas de gás estão em movimento constante e se chocam contra as paredes do recipiente que as contém. Para manter a pressão constante quando o número de moléculas aumenta, o volume do recipiente deve aumentar.

TESTE 4.6A Um balão atmosférico de hélio foi enchido em –20.°C com $1,2 \times 10^3$ mol He até completar o volume de $2,5 \times 10^4$ l. Qual é o volume molar do hélio em –20.°C?

[*Resposta*: 21 $L \cdot mol^{-1}$]

TESTE 4.6B Um tanque grande de armazenamento de gás natural contém 200 mol CH_4(g) sob 1,20 atm. Outros 100 mol CH_4(g) são bombeados para o tanque em temperatura constante. Qual é a pressão final no tanque?

O volume ocupado por uma amostra de gás sob pressão e temperatura constantes é diretamente proporcional ao número de mols de moléculas presentes: $V \propto n$.

4.7 Lei dos Gases Ideais

Até agora, temos três leis diferentes. Será que podemos combiná-las em uma única expressão, relacionando a pressão (P), o volume (V), a temperatura (T) e o número de mols (n) de um gás?

COMO FAZEMOS ISSO?

Para combinar as três leis em uma expressão, temos de lembrar que, quando a temperatura e a quantidade de gás são constantes, a lei de Boyle, Eq. 4, tem a forma

$$PV = \text{constante}_1$$

Quando a pressão e quantidade são constantes, a lei de Charles, Eq. 5, nos diz que

$$V = \text{constante}_2 \times T$$

De acordo com o princípio de Avogadro, sob pressão e temperatura constantes, o volume é proporcional a n, logo, podemos usar a Eq. 8 para escrever

$$V = \text{constante}_3 \times n$$

Gás	Volume molar
Gás ideal	22,41
Argônio	22,09
Dióxido de carbono	22,26
Nitrogênio	22,40
Oxigênio	22,40
Hidrogênio	22,43

FIGURA 4.14 Volumes molares (em litros por mol) de vários gases, em 0°C e 1 atm. Os valores são muito semelhantes e próximos do volume molar de um gás ideal nessas condições, 22,41 $l \cdot mol^{-1}$ (Seção 4.8).

A expressão que combina as três leis em uma é

$$PV = \text{constante} \times nT$$

Se n e T são constantes, tem-se a lei de Boyle. Se a pressão e a quantidade de gás são constantes, tem-se a lei de Charles. Se a pressão e a temperatura são constantes, tem-se o princípio de Avogadro.

Chegamos à conclusão que uma versão combinada das leis dos gases é

$$PV = \text{constante} \times nT$$

Quando a constante de proporcionalidade das leis é escrita como R, essa expressão é conhecida como a **lei dos gases ideais:**

$$PV = nRT \qquad (9)^*$$

A constante R é chamada de constante dos gases e tem o mesmo valor para todos os gases. Como R não depende da natureza do gás, dizemos que ela é uma "constante universal". O valor da constante dos gases pode ser obtido da medida de P, V, n e T, e substituição dos dados em

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad (10)$$

Em unidades SI (pressão em pascals, volume em metros cúbicos, temperatura em kelvins e quantidade em mols), R é obtido em joules por kelvin por mol: $R = 8{,}31447\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. A Tabela 4.2 lista os valores de R em diferentes unidades.

TABELA 4.2 Constante dos Gases, R

$8{,}205\,74 \times 10^{-2}\ \text{l}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$8{,}314\,47 \times 10^{-2}\ \text{l}\cdot\text{bar}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$8{,}314\,47\ \text{l}\cdot\text{kPa}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$62{,}364\ \text{l}\cdot\text{Torr}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

A lei dos gases ideais é um exemplo de uma **equação de estado**, isto é, uma expressão que mostra como a pressão de uma substância – neste caso, um gás – se relaciona à temperatura, ao volume e à quantidade de substância na amostra. Um gás hipotético que obedece à lei dos gases ideais sob todas as condições é chamado de **gás ideal.** Todos os gases reais obedecem à Eq. 9 com precisão crescente à medida que a pressão é reduzida até chegar a zero (que nós escrevemos como $P \to 0$). A lei dos gases ideiais, portanto, é um exemplo de uma **lei limite,** isto é, uma lei que só é válida dentro de certos limites - neste caso, quando $P \to 0$. Embora a lei dos gases ideais seja uma lei limite, ela é, na realidade, razoavelmente correta em pressões normais; logo, podemos usá-la para descrever o comportamento de muitos gases nas condições normais.

A lei dos gases ideais, PV = nRT, é uma equação de estado que resume as relações que descrevem a resposta de um gás ideal a mudanças de pressão, volume, temperatura e quantidade de moléculas. Ela é um exemplo de lei limite.

4.8 Aplicações da Lei dos Gases Ideais

A lei dos gases ideais tem muitos usos em química, alguns dos quais encontraremos logo adiante, no texto. Para começar a ver como ela pode ser útil, lembre que usamos as leis, separadamente, para predizer novas condições quando uma só variável é alterada, como, por exemplo, o aquecimento de uma quantidade fixa de gás sob volume constante. A lei dos gases ideais permite predições quando duas ou mais variáveis são alteradas simultaneamente. Por exemplo, ao encher um pneu de bicicleta, a temperatura do gás na bomba aumenta quando apertamos o pistão e a compressão não é estritamente isotérmica como imaginamos no Exemplo 4.2.

Para fazer cálculos, levamos em conta que, se as condições iniciais de um gás são P_1, V_1 e T_1, a Eq. 9 permite escrever $P_1V_1 = n_1RT_1$, ou $P_1V_1/n_1T_1 = R$. Depois da mudança, as condições passam a ser n_2, P_2, V_2 e T_2. Como a lei dos gases ideais ainda se aplica, sabemos que $P_2V_2/n_2T_2 = R$. Como R é uma constante, assim podemos igualar P_1V_1/n_1T_1 e P_2V_2/n_2T_2, para obter

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} \qquad (11)^*$$

Essa expressão é chamada de **lei dos gases combinada.** Ela é uma conseqüência direta da lei dos gases ideais e não uma nova lei.

CAIXA DE FERRAMENTAS 4.1

COMO USAR A LEI DOS GASES IDEAIS

BASE CONCEITUAL

A lei dos gases ideais, Eq. 9 ($PV = nRT$) é uma expressão quantitativa das relações entre as propriedades de um gás ideal que podem ser usadas para gases reais em baixas pressões. Ela resume a observação de que o volume é inversamente proporcional à pressão e diretamente proporcional à quantidade de gás e à temperatura absoluta.

PROCEDIMENTO

Cálculo da pressão, volume ou temperatura de uma dada amostra.

Etapa 1 Para usar diretamente a Eq. 9, rearranje a equação $PV = nRT$ para colocar a quantidade desejada à esquerda e as demais quantidades à direita.

Etapa 2 Substitua os dados. Se necessário, converta a massa em gramas em quantidade de mols. Note que a temperatura deve estar em kelvins. Selecione o valor de R na tabela 4.2 que corresponda às unidades de pressão e volume que você vai usar. Se preferir, converta as unidades de pressão para corresponder ao valor de R que você prefere.

O procedimento está ilustrado no Exemplo 4.3.

Cálculo da resposta de um gás a mudanças de condições.

As condições inicial e final de um gás que sofre uma determinada mudança são relacionadas pela Eq. 11. Para usar essa relação:

Etapa 1 Expresse a temperatura em kelvins e a quantidade em mols.

Etapa 2 Rearranje a relação de modo que a quantidade desejada esteja à esquerda e as demais à direita. Cancele as quantidades que não sofreram alteração.

Etapa 3 Substitua os dados e verifique se o resultado está de acordo com o que você esperava.

O procedimento está ilustrado no Exemplo 4.4.

EXEMPLO 4.3 Amostra de exercício: Cálculo da pressão de uma determinada amostra

Você alguma vez desejou saber qual é a pressão dentro de um tubo de imagem de televisão? Calcule a pressão (em atmosferas), levando em conta que o volume do tubo é 5,0 l e a temperatura é 23°C, e que ele contém 0,010 mg de gás nitrogênio.

SOLUÇÃO Converta massa em quantidade de N_2 (em mols) e converta a temperatura para kelvins. Proceda como sugerido na Caixa de Ferramentas 4.1

Etapa 1 Encontre o valor de P de $PV = nRT$.

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Etapa 2 Substitua os dados, com R em $\text{l·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.

$$P = (1{,}0 \times 10^{-5}\ \text{g}) \times \left(\frac{1\ \text{mol}}{28{,}02\ \text{g}}\right) \times \frac{(8{,}206 \times 10^{-2}\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (296\ \text{K})}{5{,}0\ \text{L}}$$

$$= 1{,}7 \times 10^{-6}\ \text{atm}$$

Um tubo de imagem de televisão é uma variante do tubo de raios catódicos. O feixe de elétrons é direcionado para uma tela que emite luz ao ser atingida. Uma pressão muito baixa é exigida para reduzir a probabilidade de colisão dos elétrons do feixe com as moléculas do gás. Se não fosse assim, a deflexão dos elétrons produzida pelas colisões daria uma imagem distorcida e pouco nítida.

TESTE 4.7A Calcule a pressão (em quilopascals) exercida por 1,0 g de dióxido de carbono em um frasco de volume 1,0 l em 300. °C.

[*Resposta*: $1{,}1 \times 10^2$ kPa]

TESTE 4.7B Um motor de automóvel mal-regulado, em marcha lenta, pode libertar até 1,00 mol de CO por minuto na atmosfera. Que volume de CO, ajustado para 1,00 atm, é emitido por minuto na temperatura de 27°C?

EXEMPLO 4.4 Amostra de exercício: Uso da lei dos gases combinada

Em uma experiência para investigar as propriedades do gás refrigerante usado em um sistema de ar-condicionado, determinou-se que 500. ml de uma amostra, em 28,0°C, exercem 92,0 kPa de pressão. Que pressão exercerá a amostra quando for comprimida a 300. ml e resfriada a –5,0°C?

SOLUÇÃO A compressão aumenta a pressão, mas o resfriamento a abaixa. Não é fácil predizer o resultado sem fazer um cálculo. Siga o procedimento sugerido na Caixa de Ferramentas 4.1

Etapa 1 Converta a temperatura em kelvins.

$$T_1 = (273{,}15 + 28{,}0)\ \text{K} = 301{,}2\ \text{K}$$
$$T_2 = (273{,}15 + 25{,}0)\ \text{K} = 268{,}2\ \text{K}$$

Etapa 2 Encontre P_2 de $\dfrac{P_1V_1}{n_1T_1} = \dfrac{P_2V_2}{n_2T_2}$ com $n_1 = n_2$

$$P_2 = P_1 \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{T_2}{T_1}$$

Etapa 3 Substituta os dados.

$$P_2 = (92{,}0\ \text{kPa}) \times \frac{500.\ \text{mL}}{300.\ \text{mL}} \times \frac{268{,}2\ \text{K}}{301{,}2\ \text{K}} = 137\ \text{kPa}$$

O resultado é um aumento na pressão. Neste exemplo, a compressão tem um efeito maior do que a diminuição da temperatura.

TESTE 4.8A Uma quantidade de ar cujo volume é $1{,}00 \times 10^3$ l em 20°C e 1,00 atm se eleva em um dos lados de uma montanha. No alto, a pressão é 0,750 atm e o ar se esfria até –10°C. Qual é o volume dessa quantidade de ar nesse ponto?

[*Resposta*: $1{,}20 \times 10^3$ l]

TESTE 4.8B Um balão atmosférico está cheio de gás hélio em 20.°C e 1,00 atm. O volume do balão é 250. l. Quando o balão sobe até uma camada de ar onde a temperatura é –30.°C, o volume se expande até 800. l. Qual é a pressão da atmosfera nesse ponto?

A lei dos gases ideais também pode ser usada para predizer o volume molar de um gás ideal sob quaisquer condições de temperatura e pressão. Para fazer isso, combinamos as Equações 7 e 9, escrevendo

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{nRT/P}{n} = \frac{RT}{P} \qquad (12)$$

Em **condições normais de temperatura e pressão** (CNTP), isto é, 25,00°C (298,15 K) e 1 bar, as condições normalmente usadas para relatar dados químicos, o volume molar de um gás ideal é 24,79. l·mol^{-1}, que é aproximadamente o volume de um cubo com 30,48 cm de aresta (Fig. 4.15). A expressão **temperatura e pressão padrões** (STP) significa 0°C e 1 atm, as condições que eram usadas para relatar os dados químicos e ainda muito usadas em cálculos elementares. Nas STP, o volume molar de um gás ideal é 22,41. l·mol^{-1}. Observe o valor ligeiramente menor: a temperatura é mais baixa e a pressão ligeiramente maior, logo, a mesma quantidade de moléculas de gás ocupa um volume menor do que nas CNTP.

A Tabela 4.3 dá os volumes molares de um gás ideal sob várias condições comumente encontradas. Para obter o volume de uma quantidade conhecida de gás em uma temperatura e pressão especificadas, basta multiplicar o volume molar *naquela temperatura e pressão* pelo número de mols. Uma outra maneira é usar a lei dos gases ideais para calcular o volume.

FIGURA 4.15 O cubo azul é o volume (25 l) ocupado por 1 mol de moléculas de gás ideal, 25°C e 1 bar.

TESTE 4.9A Calcule o volume ocupado por 1,0 kg de hidrogênio em 25°C e 1,0 atm.

[*Resposta*: $1{,}2 \times 10^4$ l]

TESTE 4.9B Calcule o volume ocupado por 2,0 g de hélio em 25°C e 1,0 atm.

TABELA 4.3 Volume Molar de um Gás Ideal

Temperatura	Pressão	Volume molar (l·mol^{-1})
0 K	0	0
0°C	1 atm	22,4141
0°C	1 bar	22,7111
25°C	1 atm	24,4655
25°C	1 bar	24,7897

A lei dos gases combinada descreve como um gás responde a mudanças de condição. As condições normais de temperatura e pressão (CNTP) são 298,15 K e 1 bar. As condições de temperatura e pressão padrões são 0°C (273,15 K) e 1 atm.

4.9 Densidade dos Gases

Como vimos na Seção G, a concentração molar de uma substância é a quantidade de moléculas (n, em mols) dividida pelo volume que elas ocupam (V). Da lei dos gases ideais temos que, para um gás de comportamento ideal (para o qual podemos escrever $n = PV/RT$),

$$\text{Concentração molar} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \tag{13}$$

A densidade do ar seco sob 1 bar e 300 K é de cerca de 1,16 $g \cdot l^{-1}$.

Essa expressão mostra que, para uma dada pressão e temperatura, a concentração molar é a mesma para todos os gases.

A densidade de um gás, d, como a de qualquer substância, é a massa da amostra dividida por seu volume, $d = m/V$. As densidades dos gases são muito pequenas e, por isso, elas são normalmente medidas em gramas por litro ($g \cdot L^{-1}$). Como a massa da amostra é igual à quantidade em mols multiplicada pela massa molar, $m = nM$, e $n = PV/RT$, tem-se que:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{(PV/RT)M}{V} = \frac{MP}{RT} \tag{14)*$$

Pode-se ver que, para pressão e temperatura fixas, quanto maior for a massa molar do gás, maior é a densidade. A Equação 14 mostra, também, que quando a temperatura é constante, a densidade de um gás aumenta com a pressão. Quando um gás é comprimido, sua densidade aumenta, porque o mesmo número de moléculas está sendo confinado em um volume menor. Da mesma forma, o aquecimento de um gás livre para se expandir sob pressão constante aumenta o volume ocupado pelo gás e, portanto, reduz sua densidade. O efeito da temperatura sobre a densidade é o princípio por trás dos balões de ar quente: o ar quente dentro do balão tem densidade menor do que o ar fresco fora do balão. A Equação 14 é também a base do uso de medidas de densidade para determinar a massa molar de um gás ou vapor.

EXEMPLO 4.5 **Amostra de exercício: Cálculo da massa molar de um gás a partir de sua densidade**

O composto orgânico volátil geraniol, um componente do óleo de rosas, é usado em perfumaria. A densidade do vapor a 260.°C e 103 Torr é 0,480 $g \cdot l^{-1}$. Qual é a massa molar do geraniol?

SOLUÇÃO

Etapa 1 Liste as informações dadas e converta a temperatura kelvins.	$d = 0{,}480\ g \cdot L^{-1}$, $P = 103$ Torr e $T = (273{,}15 + 260.)\ K = 533\ K$
Etapa 2 Encontre M a partir de $d = \frac{MP}{RT}$	$M = \frac{dRT}{P}$
Etapa 3 Substitua os dados.	$M = \frac{(0{,}480\ g \cdot l^{-1}) \times (62{,}364\ l \cdot Torr \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times (533\ K)}{103\ Torr} = 155\ g \cdot mol^{-1}$

TESTE 4.10A O óleo obtido de folhas de eucalipto contém o composto orgânico volátil eucaliptol. A 190.°C e 60,0 Torr, uma amostra do vapor de eucaliptol tem densidade 0,320 $g \cdot L^{-1}$. Calcule a massa molar do eucaliptol.

[*Resposta*: 154 $g \cdot mol^{-1}$]

TESTE 4.10B O *Codex Ebers*, um papiro médico egípcio, descreve o uso de alho como antiséptico. Os químicos de hoje descobriram que o dialil-dissulfeto-óxido (o composto volátil responsável pelo odor do alho) é um agente antibactericida poderoso. Em 177°C e 200. Torr, uma amostra do vapor de dialil-dissulfeto tem densidade 1,04 $g \cdot l^{-1}$. Qual é a massa molar do dialildissulfeto?

A densidade da atmosfera varia muito de lugar a lugar, como também sua composição e temperatura. A Tabela 4.4 mostra a composição média do ar seco (ar do qual se removeu o vapor de água). Uma das razões da não-uniformidade do ar é o efeito da radiação solar, que faz com que ocorram reações químicas diferentes em altitudes diferentes. A densidade do ar também varia com a altitude, parcialmente porque a temperatura varia, mas também como conseqüência da compressibilidade do ar. O peso da coluna de gás comprime o ar ao nível do mar, fazendo com que ele fique mais denso do que em altitudes maiores. Assim, a densidade do ar fora de um avião que viaja a uma altitude de 10 km é somente 25% da densidade ao nível do mar.

As concentrações molares e as densidades dos gases aumentam quando eles são comprimidos, mas diminuem quando eles são aquecidos. A densidade de um gás depende de sua massa molar.

4.10 Estequiometria das Reações de Gases

É preciso, às vezes, calcular o volume de gás consumido ou produzido em uma reação. Como exemplo, poderíamos precisar saber o volume de dióxido de carbono produzido quando um combustível queima, ou o volume de oxigênio necessário para reagir com uma determinada massa de hemoglobina nos glóbulos vermelhos do sangue. Para responder este tipo de pergunta, temos que combinar os cálculos de mol a mol, do tipo descrito na Seção L, com a conversão de mols de moléculas de gás ao volume que elas ocupam (1).

Massa molar de A

Volume molar

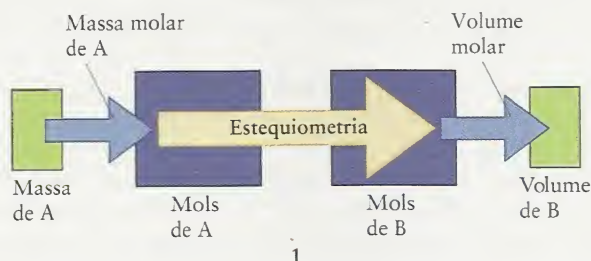
Estequiometria

Massa de A

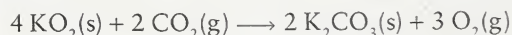
Mols de A

Mols de B

Volume de B

1

EXEMPLO 4.6 Cálculo da massa de uma substância que reage com um dado volume de gás

O dióxido de carbono gerado pelos tripulantes na atmosfera artificial de submarinos e espaçonaves deve ser removido do ar e o oxigênio recuperado. Grupos de projetistas de submarinos investigaram o uso do superóxido de potássio, KO_2, como purificador de ar, porque esse composto reage com o dióxido de carbono e libera oxigênio (Fig. 4.16):

$$4\,KO_2(s) + 2\,CO_2(g) \longrightarrow 2\,K_2CO_3(s) + 3\,O_2(g)$$

Calcule a massa de KO_2 que reage com 50. l de dióxido de carbono em 25°C e 1,0 atm.

ESTRATÉGIA É preciso converter o volume do gás para mols de moléculas (usando o volume molar), depois, para mols de moléculas de reagente ou mols de unidades de fórmula (usando

TABELA 4.4 Composição do Ar Seco ao Nível do Mar

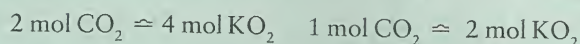
Constituinte	Massa molar * ($g \cdot mol^{-1}$)	Composição (%) Volume	Massa
nitrogênio, N_2	28,02	78,09	75,52
oxigênio, O_2	32,00	20,95	23,14
argônio, Ar	39,95	0,93	1,29
dióxido de carbono, CO_2	44,01	0,03	0,05

* A massa molar média de moléculas do ar, levando-se em conta as diferentes abundâncias, é 28,97 $g \cdot mol^{-1}$. A percentagem de vapor de água no ar comum varia com a umidade.

FIGURA 4.16 Quando dióxido de carbono passa através de superóxido de potássio (o sólido amarelo), ele reage para formar carbonato de potássio incolor (o sólido branco que cobre as paredes do tubo) e gás oxigênio. A reação é usada para remover dióxido de carbono do ar em ambientes fechados habitáveis.

a razão molar) e, então, para a massa de reagente (usando a massa molar). Se o volume molar, nas condições fornecidas, não está disponível, pode-se usar a lei dos gases ideais para calcular a quantidade de moléculas de gás.

SOLUÇÃO A partir da Tabela 4.4, o volume molar, nas condições dadas, é 24,47 $l \cdot mol^{-1}$. A relação estequiométrica entre CO_2 e KO_2 obtida da equação química balanceada é

$$2\ \text{mol}\ CO_2 \simeq 4\ \text{mol}\ KO_2 \qquad 1\ \text{mol}\ CO_2 \simeq 2\ \text{mol}\ KO_2$$

e a massa molar de KO_2 é 71,1 $g \cdot mol^{-1}$. Então, podemos escrever

$$\text{Massa de}\ KO_2 = (50.\ l) \times \left(\frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{24{,}47\ l}\right) \times \left(\frac{2\ \text{mol}\ KO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2}\right) \times \left(\frac{71{,}1\ g}{1\ \text{mol}\ KO_2}\right)$$
$$= 2{,}9 \times 10^2\ g$$

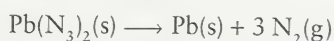
TESTE 4.11A Calcule o volume de dióxido de carbono, ajustado para 25°C e 1,0 atm, que as plantas utilizam para produzir 1,00 g de glicose, $C_6H_{12}O_6$, por fotossíntese na reação $6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$.

[*Resposta*: 0,82 l]

TESTE 4.11B A reação dos gases H_2 e O_2 para produzir o líquido H_2O é usada em células a combustível de naves espaciais para a produção de eletricidade. Que massa de água é produzida na reação de 100,0 l de oxigênio armazenado em 25°C e 1,00 atm?

Quando líquidos ou sólidos reagem para formar um gás, o volume pode aumentar milhares de vezes. Os volumes molares dos gases são próximos de 25 $l \cdot mol^{-1}$ nas condições normais (temperatura e pressão comuns da sala), porém, os líquidos e sólidos só ocupam algumas dezenas de mililitros por mol. O volume molar da água líquida, por exemplo, é 18 $ml \cdot mol^{-1}$. Em outras palavras, 1 mol de moléculas de gás em 25°C e 1 atm ocupa um volume aproximadamente mil vezes maior do que 1 mol de moléculas de um líquido ou sólido típico.

O aumento do volume durante a formação de produtos gasosos em uma reação química é ainda maior se várias moléculas de gás são produzidas por molécula de reagente, como no caso da formação de CO e CO_2 a partir de um combustível sólido (Fig. 4.17). A azida de chumbo, $Pb(N_3)_2$, um detonador para explosivos, libera um volume grande de gás nitrogênio por choque:

$$Pb(N_3)_2(s) \longrightarrow Pb(s) + 3\ N_2(g)$$

Uma explosão do mesmo tipo, com azida de sódio, NaN_3, é usada em balões de ar (*air bags*) de automóveis (Fig. 4.18). A liberação explosiva de nitrogênio é detonada eletricamente quando o veículo desacelera abruptamente durante uma colisão.

O volume molar (na temperatura e pressão especificadas) é usado para converter a quantidade de um reagente ou produto de uma reação química em um volume de gás.

FIGURA 4.17 Explosão causada pela ignição de pó de carvão. Cria-se uma onda de choque na enorme expansão de volume que resulta da formação de grandes quantidades de moléculas de gás.

FIGURA 4.18 A decomposição rápida da azida de sódio, NaN_3, leva à formação de um grande volume de gás nitrogênio. A reação é ativada eletricamente no *air bag*.

4.11 Misturas de Gases

Muitos dos gases que encontramos na química – e na vida cotidiana – são misturas. A atmosfera, por exemplo, é uma mistura de nitrogênio, oxigênio, argônio, dióxido de carbono e muitos outros gases. O ar que inalamos é uma mistura e o ar que exalamos é uma outra mistura, de composição diferente. Muitos anestéticos gasosos são misturas cuidadosamente controladas. Uma reação química industrial importante é a síntese da amônia, na qual uma mistura de nitrogênio e hidrogênio alimenta um reator. Precisamos ampliar o modelo de gás que estamos desenvolvendo para incluir as propriedades das misturas de gases.

Para estender o modelo, é preciso perceber que, pelo menos em pressões baixas, todos os gases respondem da mesma maneira a mudanças de pressão, volume e temperatura. Por isso, para cálculos do tipo que estamos fazendo neste capítulo, não é importante que todas as moléculas de uma amostra sejam iguais. *Uma mistura de gases que não reagem entre si comporta-se como um gás simples.* Podemos, por exemplo, tratar o ar como um gás simples se quisermos usar a lei dos gases ideais para predizer suas propriedades.

John Dalton foi o primeiro a mostrar como calcular a pressão de uma mistura de gases. Seu raciocínio era mais ou menos como segue. Imagine que introduzimos uma certa quantidade de oxigênio em um recipiente, atingindo uma pressão igual a 0,60 atm. Então, evacuamos o recipiente e, em seguida, admitimos gás nitrogênio suficiente para chegar à pressão de 0,40 atm, na mesma temperatura. Dalton queria saber qual seria a pressão total se as mesmas quantidades dos dois gases estivessem simultaneamente no recipiente. Ele fez algumas medidas pouco precisas e concluiu que a pressão total exercida pelos dois gases no mesmo recipiente era 1,00 atm, a soma das pressões individuais.

Este é o mesmo Dalton cuja contribuição para a teoria atômica vimos na Seção B.

Dalton resumiu suas observações em termos do que ele chamou de **pressão parcial** de cada gás, isto é, a pressão que o gás exerceria se somente ele ocupasse o recipiente. Em nosso exemplo, as pressões parciais de oxigênio e nitrogênio na mistura são 0,60 e 0,40 atm, respectivamente, porque essas são as pressões que os gases exercem quando cada um está sozinho no recipiente. Dalton, então, descreveu o comportamento de misturas gasosas pela **lei das pressões parciais:**

> A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes.

Se escrevemos as pressões parciais dos gases A, B, . . . como P_A, P_B, . . . e a pressão total da mistura como P, então, a lei de Dalton pode ser escrita como

$$P = P_A + P_B + \cdots \qquad (15)^*$$

A Fig. 4.19 ilustra essa lei. Ela só é exata para gases de comportamento ideal, mas é uma boa aproximação para quase todos os gases, sob condições normais.

A lei de Dalton é consistente com nossa descrição dos gases e adiciona um pouco mais de informação. A pressão total de um gás surge, como vimos, do choque das moléculas contra as paredes do recipiente. Os choques vêm de todas as moléculas da mistura. As moléculas de A exercem pressão e as moléculas de B também. A pressão total é a soma dessas pressões individuais. A informacão adicional que podemos usar para ampliar nosso modelo é que se a pressão total é a soma das contribuições individuais, as moléculas de A não são afetadas pelas moléculas de B e vice-versa. Em outras palavras, não existe nenhuma interação – atrações ou repulsões – entre os dois tipos de moléculas. Veremos adiante que a inexistência de interações é uma das características de um gás ideal.

P_A = 0,4 atm

P_B = 0,6 atm

$P = P_A + P_B$ = 1,0 atm

FIGURA 4.19 Representação do experimento que Dalton executou em uma mistura. De acordo com a lei de Dalton, a pressão total, P, de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais P_A e P_B dos gases A e B. Essas pressões parciais são as pressões que os gases exerceriam se estivessem sozinhos no recipiente (na mesma temperatura).

Podemos usar as pressões parciais para descrever a composição de um gás úmido. A pressão total do ar úmido em nossos pulmões é

$$P = P_{\text{ar seco}} + P_{\text{vapor de água}}$$

Em um recipiente fechado, que é uma boa comparação com um pulmão, a água se vaporiza até que sua pressão parcial alcance um certo valor, chamado de *pressão de vapor*. A pressão de vapor da água na temperatura normal do corpo é 47 Torr. A pressão parcial do ar seco em nossos pulmões é, então,

$$P_{\text{ar seco}} = P - P_{\text{vapor de água}} = P - 47 \text{ Torr}$$

Em um dia típico, a pressão total ao nível do mar é 760 Torr, logo, a pressão em nossos pulmões, devido a todos os gases, exceto o vapor de água, é 760 – 47 Torr = 713 Torr.

TESTE 4.12A Uma amostra de oxigênio foi coletada sobre água em 24°C e 745 Torr e fica saturada com vapor de água. Nesta temperatura, a pressão de vapor da água é 24,38 Torr. Qual é a pressão parcial do oxigênio?

[*Resposta*: 721 Torr]

TESTE 4.12B Alguns estudantes que coletavam os gases hidrogênio e oxigênio da eletrólise da água não conseguiram separar os dois gases. Se a pressão total da mistura seca é 720. Torr, qual é a pressão parcial de cada gás?

O modo mais fácil de expressar a relação entre a pressão total de uma mistura e as pressões parciais de seus componentes é usar a **fração molar**, x_J, de cada componente, isto é, o número de mols de moléculas do gás J expresso como uma fração do número total de mols de moléculas da amostra. Se as quantidades de moléculas de gás presentes são n_A, n_B, e assim sucessivamente, a fração molar de qualquer um dos gases, J, é

$$x_J = \frac{n_J}{n_A + n_B + \cdots} \qquad (16)^*$$

Essa expressão é usada para calcular a fração molar de cada componente da mistura. Em uma mistura binária (dois componentes) dos gases A e B,

$$x_A + x_B = 1 \qquad (17)$$

Quando $x_A = 1$, a mistura é feita de A puro e, quando $x_B = 1$, de B puro. Quando $x_A = x_B = 1/2$, metade das moléculas é do gás A e metade do gás B (Fig. 4.20).

Nossa tarefa é achar a relação entre a pressão parcial de um gás e sua fração molar.

$x_{vermelho} = 0,1$

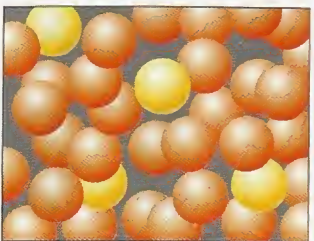
$x_{vermelho} = 0,5$

$x_{vermelho} = 0,9$

FIGURA 4.20 A fração molar, x, nos diz qual é a fração de moléculas de um determinado tipo em uma mistura de dois ou mais tipos de moléculas. Nesta ilustração, a fração molar das moléculas A, coloridas em vermelho, é dada abaixo de cada mistura. As moléculas B têm cor amarela. A mistura pode ser sólida, líquida ou gasosa.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para encontrar a relação entre a pressão parcial de um gás em uma mistura e sua fração molar, é preciso expressar a pressão parcial, P_J, do gás J em termos da quantidade de moléculas de J presente, n_J, o volume, V, que elas ocupam, e a temperatura, T:

$$P_J = \frac{n_J RT}{V}$$

Agora, fazemos a mesma coisa com a pressão total em termos de n, o número total de mols de moléculas:

$$P = \frac{nRT}{V} = (n_A + n_B + \cdots)\frac{RT}{V}$$

Podemos rearranjar essa relação para

$$\frac{RT}{V} = \frac{P}{n_A + n_B + \cdots}$$

e, então, substituir RT/V na primeira equação ($P_J = n_J\, RT/V$) por essa expressão para obter:

$$P_J = \frac{n_J P}{n_A + n_B + \cdots} = x_J P$$

A relação que obtivemos é

$$P_J = x_J P \qquad (18)^*$$

em que P é a pressão total. Em aplicações mais complexas, a Eq. 18 é considerada a *definição* da pressão parcial de um gás, ideal ou real.

EXEMPLO 4.7 Cálculo das pressões parciais

O ar é uma fonte de reagentes em muitos processos químicos e físicos: o oxigênio, por exemplo, é usado na combustão e na respiração e o nitrogênio, como ponto de partida para a produção de amônia. Para determinar a quantidade necessária desses gases nessas aplicações, é

preciso conhecer as pressões parciais dos componentes. Uma certa amostra de ar seco com massa total 1,00 g compõe-se quase completamente de 0,76 g de nitrogênio e 0,24 g de oxigênio. Calcule as pressões parciais destes gases quando a pressão total é 1,00 atm.

ESTRATÉGIA Para usar a Eq. 18, precisamos da pressão total (dada) e da fração molar de cada componente. A primeira etapa é calcular a quantidade (em mols) de cada gás presente e a quantidade total (a soma de cada quantidade individual, isto é, o número total de mols). Em seguida, é preciso calcular as frações molares usando a Eq. 16. Para obter as pressões parciais dos gases, basta multiplicar a pressão total pelas frações molares dos gases na mistura (Eq. 18).

SOLUÇÃO

Etapa 1 Use as massas molares de N_2 e O_2, 28,02 e 32,00 g·mol^{-1}, respectivamente, para obter o número de mols de cada gás:

$$n_{N_2} = (0{,}76\text{ g } N_2) \times \left(\frac{1\text{ mol } N_2}{28{,}02\text{ g } N_2}\right) = \frac{0{,}76}{28{,}02}\text{mol } N_2$$

$$n_{O_2} = (0{,}24\text{ g } O_2) \times \left(\frac{1\text{ mol } O_2}{32{,}00\text{ g } O_2}\right) = \frac{0{,}24}{32{,}00}\text{mol } O_2$$

Etapa 2 Encontre a quantidade total de moléculas de gás $n_{N_2} + n_{O_2}$

$$n_{N_2} + n_{O_2} = 0{,}76/28{,}02 + 0{,}24/32{,}00$$

Etapa 3 Calcule as frações molares a partir de $x_J = \dfrac{n_J}{n_A + n_B + \cdots}$

$$x_{N_2} = \frac{0{,}76/28{,}02}{0{,}76/28{,}02 + 0{,}24/32{,}00} = 0{,}78$$

$$x_{O_2} = \frac{0{,}24/32{,}00}{0{,}76/28{,}02 + 0{,}24/32{,}00} = 0{,}22$$

Etapa 4 Multiplique cada fração molar pela pressão total, 1,00 atm

$$P_{N_2} = 0{,}78 \times (1{,}00\text{ atm}) = 0{,}78\text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0{,}22\text{ atm}$$

Para verificar se a resposta está correta, calcule a pressão total, a soma $P_{N_2} + P_{O_2}$. Ela é 1,00 atm, igual ao valor fornecido.

TESTE 4.13A Um bebê, acometido de infecção brônquica severa, está com problemas respiratórios. O anestesista administra heliox, uma mistura de hélio e oxigênio, com 92,3% O_2 por massa. Qual é a pressão parcial do oxigênio na mistura que está sendo administrada ao bebê, se a pressão atmosférica é 730 Torr?

[*Resposta*: $4{,}4 \times 10^2$ Torr]

TESTE 4.13B Alguns mergulhadores estão explorando um naufrágio e desejam evitar a narcose associada à respiração de nitrogênio sob alta pressão. Eles passaram a usar uma mistura de neônio-oxigênio que contém 141,2 g de oxigênio e 335,0 g de neônio. A pressão nos tanques de gás é 50,0 atm. Qual é a pressão parcial de oxigênio nos tanques?

A pressão parcial de um gás é a pressão que ele exerceria se ocupasse sozinho o recipiente. A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes. A pressão parcial de um gás está relacionada à pressão total pela fração molar: $P_J = x_J P$.

MOVIMENTOS DAS MOLÉCULAS

Os resultados empíricos resumidos pelas leis dos gases sugeriram um modelo em que um gás ideal é formado por moléculas amplamente espaçadas, que não interagem entre si e que estão em movimento incessante, com velocidades médias que aumentam com a temperatura. Nas próximas três seções, refinaremos este modelo em duas etapas. Primeiramente, veremos como as medidas experimentais da velocidade com que os gases viajam de uma região para outra permitem uma melhor compreensão das velocidades *médias* das moléculas. Em seguida, usaremos as velocidades médias para expressar quantitativamente nosso modelo de um gás ideal, verificar sua concordância com as leis dos gases, e usá-lo para obter informações detalhadas sobre a proporção de moléculas que têm uma dada velocidade.

4.12 Difusão e Efusão

Dois tipos de processos, a difusão e a efusão, fornecem dados que mostram como as velocidades médias das moléculas dos gases se relacionam com a massa molar e a temperatura. A **difusão** é a dispersão gradual de uma substância em outra substância, como, por exemplo, criptô-

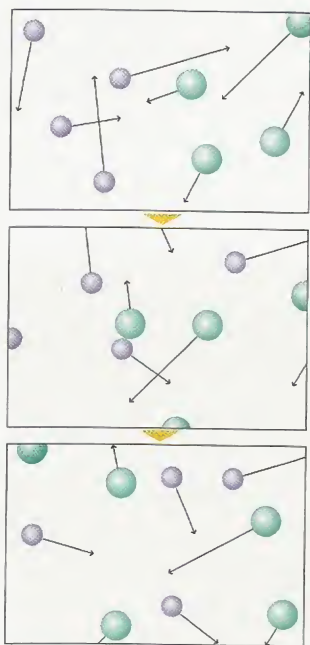



FIGURA 4.21 Na difusão, as moléculas de uma substância esparramam-se pela região ocupada por moléculas de outra substância em uma série de etapas aleatórias e sofrem colisões enquanto se movem.

nio se dispersando em uma atmosfera de neônio (Fig. 4.21). A difusão explica a expansão dos perfumes e dos feromônios, estes últimos sendo os sinais químicos que os animais trocam entre si pelo ar. Ela também ajuda a manter aproximadamente constante a composição da atmosfera, porque concentrações incomumente altas de um gás se difundem e se dispersam. A **efusão** é a fuga de um gás para o vácuo através de um orifício pequeno (Fig. 4.22). Ocorre efusão sempre que um gás está separado do vácuo por uma barreira porosa – uma barreira que contém orifícios microscópicos – ou por uma única abertura muito pequena. O gás escapa pela abertura porque ocorrem mais "colisões" com o orifício do lado de alta pressão do que do lado de baixa pressão e, em conseqüência, passam mais moléculas da região de alta pressão para a região de baixa pressão do que na direção oposta.

Thomas Graham, um químico escocês do século XIX, fez uma série de experiências sobre a velocidade de efusão de gases. Ele descobriu que, *quando a temperatura é constante, a velocidade de efusão de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar.*

$$\text{Velocidade de efusão} \propto \frac{1}{\sqrt{\text{massa molar}}} \quad \text{ou velocidade de efusão} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

Essa observação é hoje conhecida como a **lei da efusão de Graham**. Segue-se que, para dois gases A e B, com massas molares M_A e M_B, como as constantes de proporcionalidade se cancelam:

$$\frac{\text{velocidade de efusão A}}{\text{velocidade de efusão B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \qquad (19)^*$$

Descobriu-se, também, que, da mesma maneira, a difusão de um gás varia aproximadamente com o inverso da raiz quadrada, isto é, as moléculas mais pesadas difundem-se mais lentamente do que as mais leves. Entretanto, como a efusão envolve o movimento de um só gás, ela é mais simples de estudar e nela nos concentraremos.

O que a lei de Graham acrescenta ao nosso modelo? É fisicamente aceitável que a velocidade de efusão seja proporcional à velocidade média das moléculas no gás. O mesmo acontece com a velocidade com que veículos passam por baixo de uma ponte, que é proporcional a suas velocidades médias. Portanto, a lei de Graham sugere fortemente que *a velocidade média de moléculas de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar*. Para dois gases A e B,

$$\frac{\text{Velocidade média das moléculas A}}{\text{Velocidade média das moléculas B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \qquad (20)$$

Essa relação pode ser usada para estimar a massa molar de uma substância, mas na maior parte dos casos isso é feito por espectrometria de massas.

TESTE 4.14A 30. ml de argônio levam 40. s para efundir por uma barreira porosa. O mesmo volume de vapor de um composto volátil extraído de esponjas do Caribe leva 120 s para efundir pela mesma barreira nas mesmas condições. Qual é a massa molar desse composto?

[*Resposta*: $3{,}6 \times 10^2$ g·mol^{-1}]

TESTE 4.14B Uma certa quantidade de átomos de hélio leva 10. s para efundir por uma barreira porosa. Quanto tempo a mesma quantidade de moléculas de metano, CH_4, levaria para efundir nas mesmas condições?

FIGURA 4.22 Na efusão, as moléculas de uma substância escapam para o vácuo, ou para uma região de baixa pressão, por um orifício pequeno em uma barreira.

Experimentos de efusão em temperaturas diferentes mostram que a velocidade de efusão cresce quando a temperatura aumenta. Mais especificamente, para um determinado gás, *a velocidade de efusão aumenta com a raiz quadrada da temperatura*:

$$\frac{\text{Velocidade de efusão em } T_2}{\text{Velocidade de efusão em } T_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \qquad (21)^*$$

Como a velocidade de efusão é proporcional à velocidade média das moléculas, pode-se deduzir que *a velocidade média das moléculas de um gás é proporcional à raiz quadrada da temperatura:*

$$\frac{\text{Velocidade média das moléculas em } T_2}{\text{Velocidade média das moléculas em } T_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \qquad (22)$$

Essa relação muito importante nos ajudará a refinar nosso modelo de um gás. Ela começa, também, a revelar o significado de um dos conceitos mais difíceis de se compreender em ciência: a natureza da temperatura. Pode-se ver que, quando nos referimos a um gás, *a temperatura é uma indicação da velocidade média das moléculas* e que, quanto mais alta for a temperatura, maior será a velocidade média das moléculas.

Podemos combinar as duas relações encontradas. Como a velocidade média das moléculas de um gás é proporcional à raiz quadrada da temperatura e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar, podemos escrever

$$\text{Velocidade média das moléculas em um gás} \propto \sqrt{\frac{T}{M}} \qquad (23)$$

Isto é, quanto mais alta é a temperatura e menor a massa molar, maior é a velocidade média das moléculas de um gás.

A velocidade média das moléculas de um gás é diretamente proporcional à raiz quadrada da temperatura e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar: velocidade média $\propto (T/M)^{1/2}$.

4.13 Modelo Cinético dos Gases

Temos, agora, informações suficientes para transformar nossas idéias qualitativas sobre os gases em um modelo quantitativo que pode ser usado para predições numéricas. O **modelo cinético** de um gás baseia-se em quatro hipóteses (Fig. 4.23):

Neste contexto, *moléculas* incluem todos os tipos de partículas, sejam átomos, íons ou moléculas.

1 Um gás é uma coleção de moléculas em movimento aleatório contínuo.

2 As moléculas de um gás são pontos infinitesimalmente pequenos.

3 As partículas se movem em linha reta até colidirem.

4 As moléculas não influenciam umas às outras, exceto durante as colisões.

A quarta hipótese significa que estamos propondo, como parte do modelo, que não ocorram forças de atração ou repulsão entre as moléculas do gás ideal, exceto durante colisões.

No modelo cinético dos gases, imaginamos as moléculas como estando quase sempre muito separadas e em movimento aleatório constante. Elas se deslocam sempre em linha reta, mudando de direção apenas quando colidem com a parede do recipiente ou com outra molécula. As colisões mudam a velocidade e a direção das moléculas, como bolas em um jogo de sinuca tridimensional.

FIGURA 4.23 No modelo cinético dos gases, as moléculas são consideradas pontos infinitesimais que viajam em linhas retas até sofrerem colisões instantâneas.

Usamos, na Seção 4.5, um modelo molecular dos gases para explicar por que a pressão de um gás sobe quando a temperatura aumenta. Em resumo, quando um gás se aquece, as moléculas se movem mais rapidamente e se chocam com mais freqüência com as paredes do recipiente que as contém. O modelo cinético de um gás permite obter a relação *quantitativa* entre a pressão e as velocidades das moléculas.

COMO FAZEMOS ISSO?

Os cálculos da pressão de um gás, baseados no modelo cinético, descritos a seguir, podem parecer longos e complicados, mas eles são feitos em muitas etapas pequenas.

Começamos com a amostra de gás ilustrada na Figura 4.24 e supomos, inicialmente, que todas as moléculas movimentam-se com a mesma velocidade. Removeremos essa condição mais tarde. As moléculas se chocam com a parede à direita. Se soubermos a freqüência com que esses impactos ocorrem e que força eles exercem contra a parede, poderemos calcular a pressão resultante. Para calcular a força, podemos usar a segunda lei de movimento de Newton, isto é, que a força é igual à velocidade de mudança de momento de uma partícula (Seção A). O momento é o produto da massa pela velocidade, logo, se uma molécula de massa m se movimenta com velocidade v_x, em direção paralela à aresta da caixa, que chamamos x, então seu momento linear antes de tocar a parede à direita é mv_x. Imediatamente após a colisão, o momento da molécula é $-mv_x$, porque a velocidade mudou de v_x para $-v_x$. A mudança de momento da molécula é, portanto, $2mv_x$ em cada colisão.

A seguir, calculamos a velocidade total da mudança do momento para todas as moléculas. Nesta etapa, consideramos um intervalo de tempo Δt e começamos calculando o número total

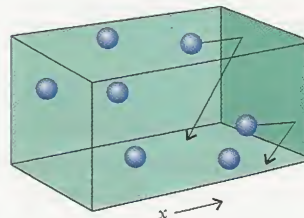



FIGURA 4.24 No modelo cinético dos gases, a pressão surge da força exercida sobre as paredes do recipiente pelo choque das moléculas, que são defletidas. É necessário determinar a força de cada impacto e o número de impactos em um dado intervalo de tempo.

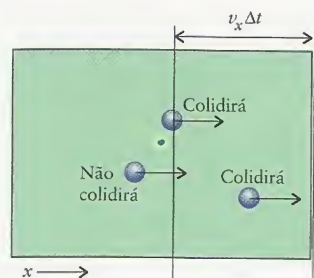



FIGURA 4.25 Uma molécula que se move para a direita com velocidade v_x só colidirá com a parede em um intervalo Δt se estiver a uma distância $v_x\Delta t$ da parede.

de colisões nesse intervalo. Uma molécula com velocidade v_x pode se deslocar uma distância igual a $v_x\Delta t$, no intervalo Δt. Portanto, todas as moléculas dentro de um intervalo de distância $v_x\Delta t$ da parede que se movimentam nessa direção se chocarão contra a parede. Se a área da parede é A, *todas* as partículas do volume $Av_x\Delta t$ alcançarão a parede, se estiverem se movimentando em sua direção (Fig. 4.25).

Suponhamos que o número total de partículas no recipiente é N e que o volume do recipiente é V. Como o gás enche todo o recipiente, sabemos que a distribuição das moléculas pelo recipiente é a mesma. Assim, o número de moléculas no volume $Av_x\Delta t$ é a fração do volume total representada pelo volume $Av_x\Delta t$ multiplicado pelo número total de moléculas no volume V.

$$\text{Número de moléculas} = \frac{Av_x\Delta t}{V} \times N = \frac{NAv_x\Delta t}{V}$$

Metade das moléculas da caixa estão se movendo para a parede à direita e metade para a parede à esquerda. Portanto, o número médio de colisões com a parede no intervalo Δt é metade do número de moléculas que está no volume $Av_x\Delta t$, ou

$$\text{Número de colisões} = \frac{NAv_x\Delta t}{2V}$$

Calculamos o momento de uma molécula e o número de colisões durante o intervalo Δt. Podemos, agora, reunir as partes do cálculo. A mudança total de momento naquele intervalo é a mudança $2mv_x$, que uma molécula sofre, multiplicada pelo número total de colisões:

$$\text{Mudança de momento total} = \frac{NAv_x\Delta t}{2V} \times 2mv_x = \frac{NmAv_x^2\Delta t}{V}$$

Neste ponto, podemos calcular a velocidade de mudança de momento, dividindo a mudança de momento total pelo intervalo Δt durante o qual ela acontece:

$$\text{Velocidade de mudança de momento} = \frac{NmAv_x^2\Delta t}{V\Delta t} = \frac{NmAv_x^2}{V}$$

Usamos, agora, a segunda lei de Newton, isto é, que a velocidade de mudança de momento é igual à força, para encontrar a força exercida sobre a parede:

$$\text{Força} = \frac{NmAv_x^2}{V}$$

Segue-se que a pressão, a força dividida pela área A na qual a força atua, é

$$\text{Pressão} = \frac{NmAv_x^2}{VA} = \frac{Nmv_x^2}{V}$$

Nem todas as moléculas da amostra estão se movendo com a mesma velocidade. Para obter a pressão detectada, P, é preciso usar o valor *médio* de v_x^2 em vez de v_x^2 de cada molécula. As médias geralmente são representadas por meio de parênteses angulares, logo, podemos escrever:

$$P = \frac{Nm\langle v_x^2\rangle}{V}$$

em que $\langle v_x^2\rangle$ é o valor médio de v_x^2 para todas as moléculas da amostra.

Neste ponto, temos de relacionar $\langle v_x^2\rangle$ à *raiz quadrada da velocidade quadrática média*, $v_{rms} = \langle v^2\rangle^{1/2}$, a raiz quadrada da média dos quadrados das velocidades das moléculas (esta quantidade é explicada mais detalhadamente logo a seguir). A raiz quadrada da velocidade quadrática média ocorre com freqüência nas expressões derivadas da teoria cinética das moléculas. Primeiramente, deve-se notar que a velocidade de uma única molécula, v, está relacionada à velocidade paralela às direções x, y e z por

A importância da raiz quadrada da velocidade quadrática média vem do fato que v_{rms}^2 é proporcional à energia cinética média das moléculas, $\langle E_K\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{1}{2}mv_{rms}^2$.

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Portanto, a velocidade quadrada média é dada por

$$v_{rms}^{2} = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^{2} + v_y^{2} + v_z^{2} \rangle = \langle v_x^{2} \rangle + \langle v_y^{2} \rangle + \langle v_z^{2} \rangle$$

Porém, como as partículas estão se movendo aleatoriamente, a média de v_x^2 é igual à média de v_y^2 e à média de v_z^2, as quantidades análogas nas direções de y e z. Como $\langle v_x^2 \rangle$, $\langle v_y^2 \rangle$, e $\langle v_z^2 \rangle$ são iguais, então $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$, logo $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}v_{rms}^{2}$. Segue que:

$$P = \frac{Nmv_{rms}^{2}}{3V}$$

O número total de moléculas, N, é o produto da quantidade, n, e a constante de Avogadro, N_A; logo, a última equação se torna

$$P = \frac{nN_A mv_{rms}^{2}}{3V} = \frac{nMv_{rms}^{2}}{3V}$$

em que $M = mN_A$ é a massa molar das moléculas.

Mostramos que a pressão de um gás e o volume estão relacionados por

$$PV = \tfrac{1}{3}nMv_{rms}^{2} \qquad (24)$$

em que n é a quantidade (em mols) de moléculas de gás, M é sua massa molar, e v_{rms} é a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas. Como vimos acima, a **raiz quadrada da velocidade quadrática média**, v_{rms}, é a raiz quadrada do valor médio dos quadrados das velocidades moleculares. Isso parece complicado em palavras e é mais fácil – e mais claro – expressar o conceito em símbolos. Se existem N moléculas na amostra cujas velocidades são, em algum momento, $v_1, v_2, \ldots, v_N$, a raiz quadrada da velocidade quadrática média é

$$v_{rms} = \left(\frac{v_1^{2} + v_2^{2} + \cdots + v_N^{2}}{N} \right) \qquad (25)$$

O lado esquerdo da Equação 24 (o termo PV) já se parece muito com a lei dos gases ideais, logo, o modelo cinético é coerente com a observação experimental. Como sabemos que $PV = n$RT, para os gases ideais, podemos igualar o lado direito a nRT e reorganizar a expressão resultante $\left(\frac{1}{3}nMv_{rms}^{2} = nRT\right)$ a

$$v_{rms} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \qquad (26)^*$$

Este resultado importante permite calcular a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de qualquer gás em qualquer temperatura, pela simples substituição dos valores de M e T (Fig. 4.26).

1930

640

515

480

410

Dióxido de carbono | Oxigênio | Nitrogênio | Água | Hidrogênio

FIGURA 4.26 Raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de cinco gases, em 25°C, em metros por segundo. Os gases são alguns dos componentes do ar. O hidrogênio foi incluído para mostrar que a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas leves é muito maior do que a das moléculas pesadas.

EXEMPLO 4.8 **Amostra de exercício: Cálculo da raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de um gás**

Qual é a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de nitrogênio do ar em 20°C?

SOLUÇÃO A temperatura é 293 K e a massa molar de N_2 é 28,02 $g \cdot mol^{-1}$ (que corresponde a $2,802 \times 10^{-2}$ $kg \cdot mol^{-1}$). Substituindo os valores na Eq. 26,

$$v_{rms} = \left(\frac{3 \times (8,3145\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times (293\ K)}{2,802 \times 10^{-2}\ kg \cdot mol^{-1}} \right)^{1/2} = 511\ m \cdot s^{-1}$$

Este resultado significa que as moléculas de nitrogênio do ar passam sobre sua cabeça a cerca de 1.840 quilômetros por hora. Note que usamos sempres as unidades SI: R está na forma fundamental SI e a massa molar está nas unidades básicas SI, para ser consistente com a escolha de R. O cancelamento das unidades usou a relação $1\ J = 1\ kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-2}$.

TESTE 4.15A Estime a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de água no vapor que está em equilíbrio com a água em ebulição em 100°C.

[*Resposta*: 719 $m \cdot s^{-1}$]

TESTE 4.15B Estime a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de metano, CH_4, em 25°C.

Podemos reescrever a Eq. 26 para enfatizar que, para um gás, a temperatura é uma medida da velocidade molecular média. De $v_{rms}^2 = 3RT/M$, tem-se que

$$T = \frac{Mv_{rms}^2}{3R} \tag{27}$$

Isto é, *a temperatura é proporcional ao quadrado da velocidade média das moléculas*. Também podemos usar a Eq. 26 para obter uma expressão para a energia cinética média das moléculas de um gás. Como a energia cinética de uma partícula de massa m que viaja a uma velocidade v é igual a $\frac{1}{2}mv^2$ (Seção A), a energia cinética média, $\langle E_K \rangle$ de uma molécula de massa m é

$$\langle E_K \rangle = \tfrac{1}{2}mv_{rms}^2 = \tfrac{1}{2}m \times \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{2N_A}$$

Usamos $M = mN_A$ na última etapa. A energia cinética *molar* de um gás ideal é a energia média de uma molécula (a quantidade que acabamos de calcular) multiplicada pelo número de moléculas por mol (a constante de Avogadro). Portanto, para um gás ideal,

$$\text{Energia cinética molar} = \frac{3RTN_A}{2N_A} = \tfrac{3}{2}RT \tag{28}$$

Vê-se que a energia cinética molar aumenta proporcionalmente com a temperatura e que ela não depende das massas moleculares.

O modelo cinético dos gases é coerente com a lei dos gases ideais e produz uma expressão para a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas: $v_{rms} = (3RT/M)^{1/2}$. A energia cinética molar de um gás é proporcional à temperatura.

4.14 Distribuição de Velocidades de Maxwell

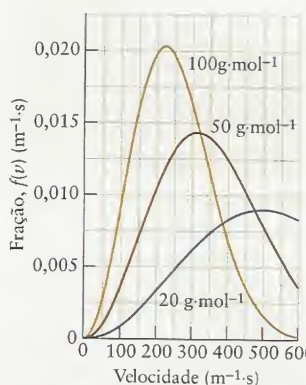
Embora muito útil, a Eq. 26 dá somente a velocidade *média* das moléculas de gás. Como automóveis no trânsito, as moléculas têm velocidades que podem variar muito. Além disso, como um automóvel que se envolve em uma colisão frontal, uma molécula pode quase parar quando colide com outra. No instante seguinte (mas agora diferentemente de um automóvel que colidiu), ela pode ser golpeada por outra molécula e partir à velocidade do som. Uma molécula sofre isoladamente vários bilhões de mudanças de velocidade e direção a cada segundo.

A fórmula usada para calcular a fração de moléculas de gás que têm uma determinada velocidade em um dado momento foi originalmente derivada do modelo cinético pelo cientista escocês James Clerk Maxwell. Ele obteve a expressão

$$\Delta N = Nf(v)\Delta v \qquad f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

em que ΔN é o número de moléculas com velocidades na faixa estreita entre v e $v + \Delta v$, N é o número total de moléculas da amostra, M é a massa molar e R é a constante dos gases. Essa expressão para $f(v)$ é chamada de **distribuição de velocidades de Maxwell** (Quadro 4.1).

A Figura 4.27 mostra um gráfico da distribuição de Maxwell contra a velocidade para vários gases diferentes. Pode-se ver que as moléculas pesadas (com massa molar 100 $g \cdot mol^{-1}$, por exemplo) viajam com velocidades próximas de seus valores médios. As moléculas leves (20 $g \cdot mol^{-1}$, por exemplo) não somente têm velocidades médias maiores mas também um faixa

FIGURA 4.27 Faixa de velocidades das moléculas de três gases, conforme a distribuição de Maxwell. Todas as curvas correspondem à mesma temperatura (300 K). Quanto maior for a massa molar, menor será a velocidade média e mais estreito será o intervalo de velocidades. Para obter a fração de moléculas com velocidades na faixa v a $v + \Delta v$, multiplique $f(v)$ por Δv.

Media Link
Gráficos Animados
Figura 4.27
Distribuição de Maxwell

QUADRO 4.1 Como Podemos Saber... Qual é a Distribuição das Velocidades Moleculares?

A distribuição das velocidades moleculares em um gás pode ser determinada experimentalmente. O gás é aquecido em um forno até a temperatura desejada. As moléculas de gás emergem do forno por um pequeno buraco para uma região mantida sob vácuo. Para assegurar que as moléculas formem um feixe, elas passam por uma série de fendas sob pressão suficientemente baixa para que eventuais colisões no feixe não produzam espalhamento.

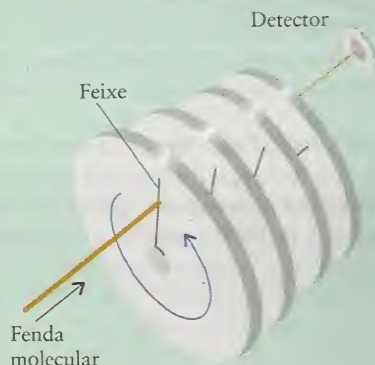



Diagrama esquemático dos discos rotatórios que servem de seletor de velocidades em um aparelho de feixes moleculares.

Os pontos representam um resultado típico de medidas de distribuição de velocidades. Eles se superpõem à curva teórica. Para obter a fração de moléculas com velocidades na faixa v a $v + \Delta v$, multiplique $f(v)$ por Δv.

O feixe molecular atravessa uma série de discos giratórios (veja o diagrama acima). Cada disco contém uma fenda que está deslocada de um certo ângulo com relação a suas vizinhas. Uma molécula que atravessa a primeira fenda só passará pela fenda do próximo disco se o tempo gasto para passar entre os discos for igual ao tempo requerido para a fenda do segundo disco chegar à posição originalmente ocupada pelo primseiro disco.

Os dois tempos devem se ajustar nos discos subseqüentes. Portanto, uma determinada velocidade de rotação dos discos só permite a passagem das moléculas que têm a velocidade adequada para atravessar as fendas. Para determinar a distribuição das velocidades das moléculas, deve-se medir, em diferentes velocidades de rotação dos discos, a intensidade do feixe de moléculas que chega ao detector. O gráfico mostra um resultado típico. Pode-se ver que é uma boa aproximação para a expressão teórica de Maxwell. (veja as Figs. 4.27 e 4.28).

maior de velocidades. Algumas moléculas de gases que têm massas molares pequenas têm velocidades tão altas que podem escapar da força gravitacional de planetas pequenos e sair para o espaço. Em conseqüência, moléculas de hidrogênio e átomos de hélio, que são muito leves, são muito raros na atmosfera da Terra, mas são abundantes em planetas de massa muito grande, como Júpiter.

A Figura 4.28 mostra um gráfico da distribuição de Maxwell para o mesmo gás em várias temperaturas diferentes. Pode-se ver que a velocidade média cresce quando a temperatura aumenta. Já sabíamos disso (Seção 4.12), mas as curvas também mostram que a distribuição de velocidades se alarga com o aumento da temperatura. Em baixas temperaturas, a maior parte das moléculas têm velocidades próximas de sua velocidade média. Em temperaturas altas, uma grande proporção delas têm velocidades bastante diferentes de suas velocidades médias. Como a energia cinética de uma molécula em um gás é proporcional ao quadrado de sua velocidade, a distribuição das energias cinéticas moleculares é semelhante.

FIGURA 4.28 Novamente a distribuição de Maxwell, porém agora as curvas correspondem às velocidades de uma única substância em temperaturas diferentes. Quanto mais alta for a temperatura, maior será a velocidade média e mais largo será o intervalo de velocidades.

Gráficos Animados
Media Link
Figura 4.28 Distribuição de Maxwell

As moléculas de todos os gases têm uma larga faixa de velocidades. Quando a temperatura cresce, a raiz quadrada da velocidade quadrática média e a faixa de velocidades aumentam. A faixa de velocidades é descrita pela distribuição de Maxwell, Eq. 29.

IMPACTO NOS MATERIAIS: GASES REAIS

A indústria e muitos laboratórios de pesquisas usam gases sob alta pressão, condição em que as leis dos gases ideais não são exatamente obedecidas. Lembre-se de que a lei dos gases ideais é uma lei limite, válida somente quando $P \to 0$. Os gases da natureza, que são chamados de ga-

ses reais, têm propriedades diferentes das preditas pela lei dos gases ideais. Essas diferenças são importantes em pressões elevadas e temperaturas baixas. Exploraremos, inicialmente, as evidências experimentais dessas diferenças e depois relacionaremos o comportamento dos gases reais com as propriedades de suas moléculas para chegar à versão refinada final de nosso modelo dos gases.

4.15 Desvios da Idealidade

Dois tipos de observações deixam claro que nosso modelo de gás deve ser refinado. A observação qualitativa é que os gases podem se condensar a líquidos quando esfriados ou comprimidos. Essa propriedade indica fortemente que, ao contrário das hipóteses do modelo cinético, as moléculas de gás têm de se atrair mutuamente, caso contrário elas não ficariam juntas para formar o líquido. Além disso, os líquidos são comprimidos com muita dificuldade. Essa observação sugere que forças repulsivas poderosas impedem que as moléculas sejam comprimidas a um volume muito pequeno. Novamente, a existência de forças repulsivas significa que o modelo cinético tem de ser refinado.

A observação quantitativa dos desvios do comportamento ideal é evidenciada quando comparamos o comportamento dos gases reais com o esperado de um gás ideal: encontramos desvios das leis de Boyle e Charles. Uma das melhores maneiras de mostrar esses desvios é medir o **fator de compressão,** Z, a razão entre o volume molar do gás real e o volume molar de um gás ideal nas mesmas condições:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideal}}} \qquad (30)$$

O fator de compressão de um gás ideal é 1; assim, desvios do valor $Z = 1$ significam não-idealidade. A Figura 4.29 mostra a variação experimental de Z para vários gases. Pode-se ver que todos os gases desviam do valor $Z = 1$ quando a pressão aumenta. Alguns gases, como o hidrogênio, têm $Z > 1$ em todas as pressões. Nosso modelo refinado tem de acomodar essas diferenças.

Todos os desvios do comportamento ideal podem ser relacionados à existência de **forças intermoleculares**, atrações e repulsões entre moléculas. As Seções 5.1 a 5.5 descrevem a origem das forças intermoleculares. Neste momento, precisamos somente lembrar que todas as moléculas se atraem mutuamente quando estão separadas por distâncias da ordem de alguns poucos diâmetros moleculares, mas (desde que não reajam) se repelem assim que suas nuvens de elétrons entram em contato. A Figura 4.30 mostra como a energia potencial de uma molécula varia com sua distância até uma segunda molécula. Quando a separação não é muito grande, sua energia potencial é mais baixa do que quando elas estão infinitamente separadas: a atração sempre reduz a energia potencial de um objeto. Quando as moléculas entram em contato, a energia potencial começa a subir, porque a repulsão sempre aumenta a energia potencial de um objeto.

A existência de forças intermoleculares atrativas explica a condensação dos gases a líquidos quando eles são comprimidos ou esfriados. A compressão reduz a separação média das moléculas vizinhas, que podem, então, ser capturadas pela atração mútua, desde que elas estejam em velocidades suficientemente baixas (isto é, se a amostra está fria o suficiente). A compressibilidade baixa dos líquidos e sólidos é coerente, como vimos, com a presença de forças repulsivas fortes que agem quando as moléculas se aproximam demais. Outra maneira de descrever as forças repulsivas é dizer que as moléculas têm volumes definidos. Quando você toca um objeto sólido, sente seu tamanho e forma porque os dedos não podem penetrar no objeto. A resistência à compressão oferecida pelo sólido se deve às forças de repulsão exercidas pelos seus átomos sobre os átomos dos dedos. Quando você mergulha o dedo em um líquido, suas moléculas repelem as moléculas do líquido e as afastam.

As forças intermoleculares também explicam a variação do fator de compressão. Assim, nos gases que estão sob condições de pressão e temperatura tais que $Z > 1$, as repulsões são mais importantes do que as atrações. Seus volumes molares são maiores do que o esperado para um gás ideal porque as repulsões tendem a manter as moléculas mais afastadas. Nos gases que estão sob condições de pressão e temperatura tais que $Z < 1$, as atrações são mais importantes do que as repulsões e os volumes molares são menores do que o esperado para um gás ideal, porque as atrações tendem a manter as moléculas mais próximas.

Os gases reais são formados por átomos ou moléculas sujeitos a atrações e repulsões intermoleculares. As atrações têm um alcance maior do que as repulsões. O fator de

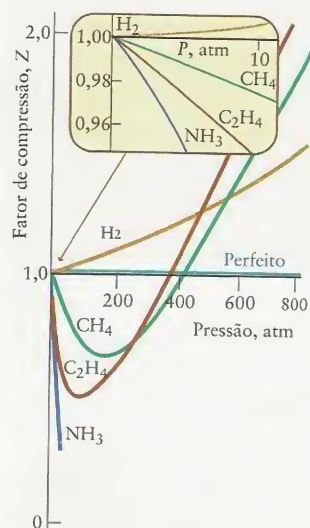
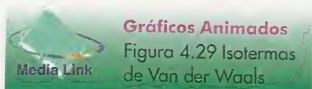



FIGURA 4.29 Gráfico do fator de compressão, Z, de alguns gases em função da pressão. Para um gás ideal $Z = 1$ em todas as pressões. Para alguns gases reais, nos quais as atrações intermoleculares são muito fracas, como H_2, Z é sempre maior do que 1. Para a maior parte dos gases, as forças atrativas dominam em pressões baixas e $Z < 1$. Em pressões altas, as forças repulsivas dominam e $Z > 1$ para todos os gases.

Media Link — Gráficos Animados: Figura 4.29 Isotermas de Van der Waals

compressão é uma medida da força e tipo de forças intermoleculares. Quando $Z > 1$, as repulsões intermoleculares são dominantes e, quando $Z < 1$, as atrações dominam.

4.16 Liquefação dos Gases

Como vimos na Seção 4.15, as moléculas de um gás real movem-se tão lentamente em temperaturas baixas que as atrações intermoleculares podem levar à captura de uma molécula pela atração de outras e a sua aderência a elas, cessando o movimento livre. Quando a temperatura cai abaixo do ponto de ebulição da substância, o gás se condensa em um líquido (Fig. 4.31). Nessa temperatura e abaixo dela, as moléculas movem-se muito lentamente e não podem escapar umas das outras.

Os gases também podem ser liquefeitos aproveitando-se a relação entre a temperatura e a velocidade molecular. Como velocidades médias baixas correspondem a temperaturas baixas, reduzir a velocidade das moléculas equivale a esfriar o gás. As moléculas de um gás real podem ter a velocidade reduzida aproveitando-se as atrações entre elas e permitindo que o gás se expanda, isto é, as moléculas têm de se separar, trabalhando contra as forças atrativas. É como uma bola que se afasta da superfície da Terra contra a força da gravidade (Fig. 4.32). Assim, quando se permite que o gás ocupe um volume maior, e, em conseqüência, que a separação média das moléculas aumente, elas passam a ter velocidade média mais baixa. Em outras palavras, contanto que os efeitos de atração sejam dominantes, um gás real se esfria ao expandir. Esse comportamento é chamado de **efeito Joule-Thomson** em homenagem aos cientistas que primeiro o estudaram, James Joule e William Thomson (que mais tarde se tornou Lorde Kelvin), o inventor da escala de temperatura absoluta.

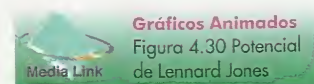
O efeito Joule-Thomson é usado em alguns refrigeradores comerciais para liquefazer gases. O gás a ser liquefeito é comprimido e depois sofre expansão ao passar por um orifício pequeno, chamado de regulador. O gás esfria quando se expande e o gás esfriado circula pelo gás comprimido que entra (Fig. 4.33). Esse contato esfria o gás que entra antes que ele se expanda e se esfrie ainda mais. Como o gás é comprimido continuamente e recirculado, a sua temperatura cai progressivamente até que finalmente ele se condensa a líquido. Se o gás é uma mistura, como o ar, então o líquido que se forma pode ser destilado posteriormente para a separação de seus componentes. Essa técnica é usada para obter nitrogênio, oxigênio, neônio, argônio, criptônio e xenônio da atmosfera.

Muitos gases podem ser liquefeitos aproveitando-se o efeito Joule-Thomson, o resfriamento induzido pela expansão.

Separação

Energia potencial, E_P

FIGURA 4.30 Variação da energia potencial de uma molécula quando ela se aproxima de outra molécula. A energia potencial aumenta drasticamente assim que as duas moléculas entram em contato. Uma equação usada para descrever esse comportamento é o potencial de Lennard-Jones.

Media Link — Gráficos Animados: Figura 4.30 Potencial de Lennard Jones

As exceções são o hélio e o hidrogênio, que têm interações atrativas muito fracas e interações repulsivas relativamente fortes. Na temperatura normal, eles se aquecem quando expandem.

4.17 Equações de Estado dos Gases Reais

Como descrever o comportamento dos gases reais, que não obedecem às leis dos gases ideais? Um procedimento comum em química é supor que o termo à direita de uma equação (como nRT em $PV = nRT$ da equação do gás ideal) é somente o termo principal (e dominante) de uma expressão mais complicada. Assim, um procedimento usado para estender a lei dos gases ideais a gases reais é escrever

Cloro em condensação

Entrada de gás cloro

50 ML 14/20

Cloro líquido

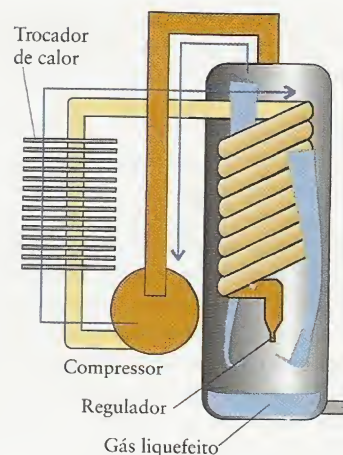
FIGURA 4.31 O cloro pode ser condensado a líquido sob pressão atmosférica por resfriamento a –35°C ou abaixo disso. O tubo superior contém um "dedo frio", um pequeno tubo repleto de gelo seco em acetona a –78°C.

Retarda

Retarda

FIGURA 4.32 O resfriamento pelo efeito Joule-Thomson pode ser visualizado como uma redução da velocidade das moléculas, quando elas se separam umas das outras, contra a força de atração entre elas.

Trocador de calor
Compressor
Regulador
Gás liquefeito

FIGURA 4.33 Um refrigerador de Linde para liquefazer gases. O gás comprimido libera calor para o ambiente no trocador de calor (à esquerda) e atravessa a serpentina (à direita). O gás é ainda mais resfriado pelo efeito Joule-Thomson quando emerge através do regulador. Esse gás resfria o gás que entra e circula novamente pelo sistema. Eventualmente, a temperatura do gás que entra é tão baixa que ele se condensa.

$$PV = nRT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots\right) \quad (31)$$

O termo *virial* vem do latim, significando "força".

Essa expressão é chamada equação do virial. Os coeficientes B, C, . . . , são chamados de **segundo coeficiente do virial, terceiro coeficiente do virial**, e assim por diante. Os coeficientes do virial, que dependem da temperatura, são determinados pelo ajuste dos dados experimentais à equação do virial.

Quando os coeficientes do virial são conhecidos na temperatura de interesse, a equação do virial pode ser usada para predições acuradas das propriedades de um gás real, porém, ela não é muito informativa sem que se faça análises prévias muito complexas. Uma equação menos acurada, porém mais fácil de interpretar, foi proposta pelo cientista holandês Johannes van der Waals. A **equação de van der Waals** é

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (32)$$

Os **parâmetros de van der Waals** independentes da temperatura, a e b, característicos de cada gás, são determinados experimentalmente (Tabela 4.5). O parâmetro a representa o papel das *atrações* e, por isso, é relativamente grande para moléculas que se atraem fortemente. O parâmetro b representa o papel das *repulsões*. Pode-se imaginar que ele represente o volume de uma molécula (mais precisamente, o volume por mol de moléculas), porque as forças repulsivas impedem que uma molécula ocupe o volume já ocupado por outra.

Os papéis dos coeficientes ficam mais claros quando reorganizamos a equação de van der Waals como

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \quad (33)^*$$

TABELA 4.5 Parâmetros de Van der Waals

Gás	a(L^2·atm·mol^{-2})	b(10^{2}L·mol^{-1})
amônia	4,225	3,707
argônio	1,363	3,219
benzeno	18,24	11,54
dióxido de carbono	3,640	4,267
cloro	6,579	5,622
etano	5,562	6,380
hidrogênio	0,2476	2,661
sulfeto de hidrogênio	4,490	4,287
oxigênio	1,378	3,183
água	5,536	3,049

e escrevemos o fator de compressão (Eq. 30) como

$$Z = \frac{V_m}{(RT/P)} = \frac{PV}{nRT} = \frac{V}{V - nb} - \frac{an}{RTV}$$
$$= \frac{1}{1 - (nb/V)} - \frac{an}{RTV} \qquad (34)$$

Para um gás ideal, a e b são iguais a zero e $Z = 1$. Pode-se ver que $Z > 1$ quando a contribuição da atração (a) é pequena e a contribuição repulsiva (b) é apreciável. Por outro lado, $Z < 1$ quando a contribuição repulsiva é pequena e a contribuição atrativa é grande. Os valores de a e b de um gás podem ser determinados experimentalmente ajustando-se a expressão de Z a curvas como as da Figura 4.29. Uma vez determinados os parâmetros, eles podem ser usados na equação de van der Waals para predizer a pressão do gás nas condições de interesse.

EXEMPLO 4.9 Amostra de exercício: Estimativa da pressão de um gás real

Alguns investigadores estão estudando as propriedades físicas de um gás a ser usado como refrigerante em uma unidade de ar-condicionado. Uma tabela de parâmetros de van der Waals mostra que $a = 16{,}2\ l^2{\cdot}mol{\cdot}atm^{-2}$ e $b = 8{,}4 \times 10^{-2}\ l{\cdot}mol^{-1}$. Estime a pressão quando 1,50 mols foram confinados em 5,00 l em 0°C.

SOLUÇÃO Para encontrar a pressão do gás é preciso substituir os dados na Eq. 33 após converter a temperatura para a escala Kelvin. R deve estar em unidades compatíveis (atmosferas e litros).

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2}$$
$$= \frac{(1{,}50\ mol) \times (0{,}082\ 06\ l \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times (273\ K)}{5{,}00\ l - (1{,}50\ mol) \times (8{,}4 \times 10^{-2}\ l \cdot mol^{-1})}$$
$$- (16{,}2\ l^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}) \times \frac{(1{,}50\ mol)^2}{(5{,}00\ l)^2}$$
$$= \frac{1{,}50 \times (0{,}082\ 06\ atm) \times 273}{5{,}00 - 1{,}50 \times 8{,}4 \times 10^{-2}} - (16{,}2\ atm) \times \frac{(1{,}50)^2}{(5{,}00)^2}$$
$$= 5{,}44\ atm$$

Um gás ideal, nas mesmas condições, tem pressão igual a 6,72 atm.

TESTE 4.16A Um tanque de 10,0 l contendo 25 mol O_2 está instalado em uma loja de artigos de mergulho na temperatua de 25°C. Use os dados da Tabela 4.5 e a equação de van der Waals para calcular a pressão no tanque.

[*Resposta*: 58 atm]

TESTE 4.16B As propriedades do dióxido de carbono, CO_2, são bem conhecidas na indústria de bebidas engarrafadas. Em um processo industrial, um tanque de volume 100 l, em 20°C, contém 20. mol CO_2. Use os dados da Tabela 4.5 e a equação de van der Waals para calcular a pressão no tanque.

Chegamos ao nosso modelo final. Usamos uma grande quantidade de informações experimentais até poder visualizar um gás como uma coleção de um grande número de moléculas em movimento aleatório incessante. A velocidade média – e o espalhamento das velocidades – das moléculas aumenta com a temperatura e diminui com a massa molecular. Como a separação média das moléculas é muito grande, as forças intermoleculares têm efeito pequeno e as moléculas se deslocam em trajetórias lineares até colidir com outras moléculas ou com as paredes do vaso. Entretanto, as forças intermoleculares não são completamente desprezíveis e as repulsões aumentam o volume molar (em uma dada pressão e temperatura) e as atrações diminuem o volume molar. Em um gás real o efeito que domina depende das intensidades relativas dos dois tipos de interação.

A equação do virial é uma equação geral usada para descrever gases reais. A equação de van der Waals é uma equação de estado aproximada de um gás real. O parâmetro a representa o papel das forças atrativas e b representa o papel das forças repulsivas.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Calcular a pressão na base de uma coluna de líquido (Exemplo 4.1).
- ❑ 2 Interpretar a leitura de um manômetro (Teste 4.2).
- ❑ 3 Usar as leis dos gases para calcular *P, V, T* ou *n*, em determinadas condições ou depois de uma mudança de condições (Caixa de Ferramentas 4.1 e Exemplos 4.2 – 4.4).
- ❑ 4 Determinar a massa molar a partir da densidade do gás e vice-versa (Exemplo 4.5).
- ❑ 5 Calcular a massa ou o volume de um composto que é necessário para reagir com um dado volume de gás (Exemplo 4.6).
- ❑ 6 Calcular as pressões parciais de gases e a pressão total de uma mistura (Exemplo 4.7).
- ❑ 7 Usar a lei de Graham para explicar as velocidades relativas de efusão (Teste 4.14).
- ❑ 8 Calcular o efeito da temperatura sobre a velocidade média (Seção 4.12).
- ❑ 9 Listar e explicar as hipóteses da teoria cinética dos gases (Seção 4.13).
- ❑ 10 Calcular a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de uma amostra de gás (Exemplo 4.8).
- ❑ 11 Descrever o efeito da massa molar e da temperatura na distribuição de Maxwell das velocidades das moléculas (Seção 4.14).
- ❑ 12 Explicar a diferença entre gases reais e gases ideais (Seções 4.15 – 4.17).
- ❑ 13 Usar a equação de van der Waals para estimar a pressão de um gás (Exemplo 4.9).

EXERCÍCIOS

Natureza dos Gases

4.1 A pressão necessária para produzir diamantes sintéticos a partir da grafita é 8×10^4 atm. Expresse essa pressão em (a) Pa; (b) kbar; (c) Torr; (d) $lb \cdot pol^{-2}$.

4.2 A pressão de um cilindro de gás argônio é 22,5 $lb \cdot pol^{-2}$. Converta essa pressão para (a) kPa; (b) Torr; (c) bar; (d) atm.

4.3 Um estudante ligou um bulbo de vidro contendo gás neônio a um manômetro de tubo aberto (veja a Fig. 4.5) e verificou que a pressão do gás é 0,890 atm. (a) Se a pressão atmosférica é 762 Torr, que diferença de altura entre os dois lados do mercúrio o estudante encontrou? (b) Que lado está mais alto, o lado do manômetro ligado ao bulbo ou o lado aberto à atmosfera? (c) Se o estudante se enganou e trocou as leituras dos lados do manômetro ao registrar os dados no caderno de laboratório, qual seria a pressão do bulbo que ele registrou?

4.4 Uma reação é feita em um recipiente ligado a um manômetro de tubo fechado. Antes da reação, os níveis de mercúrio nos dois lados do manômetro estavam na mesma altura. À medida que a reação se processa, produz-se um gás. No fim da reação, a altura da coluna de mercúrio do manômetro que está do lado do vácuo sobe 35,96 cm e a altura do manômetro do lado conectado ao frasco desce o mesmo valor. Qual é a pressão no recipiente no fim da reação, expressa em (a) Torr; (b) atm; (c) Pa; (d) bar?

4.5 Suponha que você foi abandonado em uma ilha tropical e teve de fazer um barômetro primitivo usando água do mar (densidade 1,10 $g \cdot cm^{-3}$). Que altura alcançaria a água em seu barômetro se a pressão atmosférica fizesse um barômetro de mercúrio alcançar 73,5 cm? A densidade do mercúrio é 13,6 $g \cdot cm^{-3}$.

4.6 Um líquido desconhecido foi usado para encher um manômetro de tubo fechado. Verificou-se que, neste manômetro, a atmosfera produz uma diferença de altura de 6,14 m. Em um manômetro de mercúrio de tubo fechado, o deslocamento é de 758,7 mm. Qual é a densidade do líquido desconhecido?

4.7 Imagine que a largura de seu corpo (medida nos ombros) é de 20 polegadas e que a profundidade de seu corpo (do tórax até as costas) é de 10 polegadas. Se a pressão atmosférica é 14,7 $lb.pol^{-2}$, que massa de ar seu corpo suporta quando você está na posição vertical?

4.8 Os medidores de baixa pressão de laboratórios de pesquisa são, às vezes, calibrados em polegadas de água ($polH_2O$). Sabendo que a densidade do mercúrio, em 15°C, é 13,5 $g \cdot cm^{-3}$ e que a densidade da água na mesma temperatura é 1,0 $g \cdot cm^{-3}$, qual é a pressão (em Torr) dentro de um cilindro de gás cuja leitura é 1,5 $polH_2O$ em 15°C?

Leis dos Gases

4.9 (a) Use os "Gráficos Animados", que encontram-se no *site* deste livro, para preparar e registrar um gráfico de pressão contra temperatura para 1,00 mol de gás, mostrando as curvas em volumes entre 0,01 l e 0,05 l, em incrementos de 0,01 l, e em temperaturas entre zero e 400 K. (b) Qual é a expressão da inclinação de cada uma dessas linhas? (c) O que é cada intercepto? Dê suas respostas com duas casas decimais.

4.10 (a) Use os "Gráficos Animados", que encontram-se no *site* deste livro, para preparar e registrar um gráfico de volume contra temperatura para 1,00 mol de gás, mostrando as curvas em pressões entre 11.000 e 15.000 atm, em incrementos de 1.000 atm, e em temperaturas entre zero e 400 K. (b) qual é a expressão da inclinação de cada uma dessas linhas? (c) O que é cada intercepto? Dê suas respostas com duas casas decimais.

4.11 Determine a pressão final quando (a) 7,50 ml de criptônio sob $2,0 \times 10^5$ kPa é transferido para um recipiente de 1,0 l; (b) 54,2 cm^3 O_2, sob 643 Torr, são comprimidos até 7,8 cm^3. Considere a temperatura constante.

4.12 (a) Suponha que 2,00 l de metano sob pressão de 800. Torr foram transferidos para um recipiente de volume 3,20 l. Qual é a pressão final do metano se a mudança ocorre em temperatura constante? (b) Um gás orgânico fluorado colocado em um cilindro é comprimido de um volume inicial de 936 ml, sob 158 Pa, até 468 ml na mesma temperatura. Qual é a pressão final?

4.13 Uma lata de aerossol de 250 ml em 25°C e 1,10 atm foi lançada em um incinerador. Quando a lata alcançou 625°C, ela explodiu. Qual era a pressão na lata no momento da explosão, imaginando que a pressão era a maior possível nessa temperatura?

4.14 Um balão de hélio tem volume igual a 22,5 l ao nível do mar, onde a pressão é 0,951 atm e, a temperatura, 18°C. O balão é resfriado sob pressão constante até a temperatura de –15°C. Qual é o volume do balão nessas condições?

4.15 Um recipiente de armazenamento para gás hidrogênio, instalado ao ar livre, tem volume igual a 300 m^3 e está sob 1,5 atm e 10°C às 2h. Por volta das 14h, a temperatura subiu para 30°C. Qual é a nova pressão do hidrogênio no recipiente?

4.16 Um químico preparou uma amostra de brometo de hidrogênio que ocupa 250. ml em 65°C e 500. Torr. Que volume ela ocuparia a 0°C sob a mesma pressão?

4.17 Um químico preparou 0,100 mol Ne gasoso sob uma determinada pressão e temperatura em um recipiente expansível. Mais 0,010 mol Ne foram, então, adicionados ao mesmo recipiente. Como mudou o volume para manter a mesma pressão e temperatura?

4.18 Um químico preparou uma amostra de gás hélio sob uma certa pressão, temperatura e volume, e depois removeu metade das moléculas do gás. Quanto ele teve de variar a temperatura para manter a mesma pressão e o mesmo volume?

4.19 Foi-lhe dito que 35,5 ml de xenônio exerce a pressão de 0,255 atm em –45°C. (a) Que volume a amostra ocupa sob 1,00 atm e 298 K? (b) Que pressão ela exerceria se fosse transferida para um frasco de 12,0 ml em 20.°C? (c) Calcule a temperatura necessária para o xenônio exercer a pressão $5{,}00 \times 10^2$ Torr nesse frasco.

4.20 Um volume de 355 cm^3 de ar foi soprado em uma máquina que mede a capacidade pulmonar. Se o ar exalado dos pulmões estava sob a pressão de 1,08 atm, em 37°C, mas a máquina estava em um ambiente cujas condições eram 0,958 atm e 23°C, qual foi o volume de ar medido pela máquina?

4.21 (a) Um frasco de volume 350,0 ml contém 0,1500 mol Ar em 24°C. Qual é a pressão do gás em quilopascals? (b) Você sabe que 23,9 mg de trifluoreto de bromo exerce uma pressão de 10,0 Torr em 100°C. Qual é o volume do recipiente em mililitros? (c) Um frasco de volume 100,0 ml contém dióxido de enxofre sob 0,77 atm e 30°C. Qual é a massa do gás? (d) Um tanque de armazenamento de $6{,}00 \times 10^3$ m^3 contém metano sob 129 kPa e 14°C. Quantos mols de CH_4 estão presentes? (e) Uma ampola de 1,0 μ l de hélio tem a pressão de 2,00 kPa em –115°C. Quantos átomos He estão presentes?

4.22 (a) Um frasco de volume 125 ml contém argônio sob 1,30 atm e 77°C. Qual é a quantidade de Ar presente (em mols)? (b) Um frasco de volume 120 ml contém 2,7 μ g O_2 em 17°C. Qual é a pressão (em Torr)? (c) Um frasco de volume 20,0 l, em 215 K e 20. Torr, contém nitrogênio. Qual é a massa de nitrogênio presente (em gramas)? (d) Uma amostra de 16,7 g de criptônio exerce $1{,}00 \times 10^2$ Torr de pressão em 44°C. Qual é o volume do recipiente (em litros)? (e) Uma ampola contém 2,6 μ l de xenônio sob pressão de 2,00 Torr em 15°C. Quantos átomos Xe estão presentes?

4.23 Qual é o volume molar de um gás ideal sob pressão atmosférica e (a) 500°C; (b) no ponto de ebulição do nitrogênio líquido (–196°C)?

4.24 Qual é a pressão resultante se 1,00 mol de moléculas de gás ideal, em 273 K e 1,00 atm em um recipiente fechado de volume constante, é aquecido até (a) 373 K; (b) 500 K?

4.25 Uma amostra de 1,00 l de ar, originalmente em –20.°C e 759 Torr, é aquecida até 235°C. Em seguida, a pressão é aumentada para 765 Torr. Depois, a amostra é aquecida até 1.250.°C e, por fim, a pressão é reduzida até 252 Torr. Qual é o volume final da amostra de ar?

4.26 Um aparelho doméstico para carbonatar a água usa cilindros de aço de dióxido de carbono com volume igual a 250. ml. Eles pesam 1,04 kg quando cheios e 0,74 kg quando vazios. Qual é a pressão do gás (em bar) em um cilindro cheio na temperatura de 20.°C?

4.27 O efeito da pressão alta em organismos, inclusive humanos, é estudado para obter-se informações úteis sobre mergulhos em águas profundas e anestesia. Uma amostra de ar ocupa 1,00 l em 25°C e 1,00 atm. Qual é a pressão (em atm) necessária para comprimir a amostra até 239 cm^3 nessa temperatura?

4.28 Até que temperatura uma amostra de gás hélio deve ser resfriada, partindo de 127.°C, para reduzir seu volume de 4,60 l até 0,115 l sob pressão constante?

4.29 Verificou-se que monóxido de nitrogênio, NO, age como um neurotransmissor. Para preparar um estudo de seus efeitos, uma amostra foi coletada em um recipiente de volume 250,0 ml. Em 19,5°C, a pressão do recipiente é 24,5 kPa. Que quantidade (em mols) de NO foi coletada?

4.30 Balões de ar quente ganham altura porque a densidade do ar no interior do balão diminui quando ele se aquece. Até que temperatura você deveria aquecer uma amostra de ar, inicialmente a 340. K, para aumentar seu volume em 14%?

4.31 Ao nível do mar, onde a pressão é 104 kPa e a temperatura 21,1°C, uma certa massa de ar ocupa 2,0 m^3. Até que volume ela se expandirá quando subir a uma altitude na qual a pressão e a temperatura são (a) 52 kPa, –5,0°C; (b) 880 Pa, –52,0°C?

4.32 O raio de um balão meteorológico era 1,0 M ao ser lançado ao nível do mar em 20.°C. Ele se expandiu e o raio aumentou para 3,0 M na altitude máxima, onde a temperatura era –20°C. Qual era a pressão dentro do balão nessa altitude?

Densidade dos Gases

4.33 Uma amostra de 2,00 mg de argônio está confinada em um frasco de 0,0500 l em 20°C. Uma amostra de 2,00 mg de criptônio está confinada em outro frasco de 0,0500 l. Qual deve ser a temperatura do criptônio para que ele tenha a mesma pressão que o argônio?

4.34 Que massa de amônia exercerá a mesma pressão que 12 mg de sulfeto de hidrogênio, H_2S, no mesmo recipiente, sob as mesmas condições?

4.35 Ordene os seguintes gases pela densidade crescente: CO, CO_2, H_2S. A temperatura e a pressão são as mesmas nas três amostras.

4.36 Ordene os seguintes gases pela densidade crescente: N_2, NH_3, NO_2. A temperatura e a pressão são as mesmas nas três amostras.

4.37 Qual é a densidade, em $g \cdot l^{-1}$, do vapor de clorofórmio, $CHCl_3$, em (a) $2{,}00 \times 10^2$ Torr e 298 K; (b) 100.°C e 1,00 atm?

4.38 Qual é a densidade, em $g \cdot l^{-1}$, de sulfeto de hidrogênio, H_2S, em (a) 1,00 atm e 298 K; (b) 35,0°C e 0,962 atm?

4.39 O gás de um composto fluorado de metano tem densidade 8,0 $g \cdot l^{-1}$, em 2,81 atm e em 300 K. (a) Qual é a massa molar do composto? (b) Qual é a fórmula do composto sabendo-se que ele é formado somente por C, H e F? (c) Qual é a densidade do gás em 1,00 atm e 298 K?

4.40 A densidade do gás de um composto de fósforo é 0,943 $g \cdot l^{-1}$, em 420 K, quando sua pressão é 727 Torr. (a) Qual é a massa molar do composto? (b) Imaginando que o composto permanece gasoso, qual seria sua densidade em 1,00 atm e 298 K?

4.41 Um composto usado na fabricação de saran é 24,7% C, 2,1% H e 73,2% Cl em massa. O armazenamento de 3,557 g do composto em um recipiente de 755 ml, em 0°C, eleva a pressão até 1,10 atm. Qual é a fórmula molecular do composto?

4.42 A análise de um hidrocarboneto mostrou que ele é 85,7% C e 14,3% H em massa. Quando uma amostra de massa 1,77 g

do gás foi armazenada em um frasco de 1,500 l, em 17°C, o gás exerceu a pressão de 508 Torr. Qual é a fórmula molecular do hidrocarboneto?

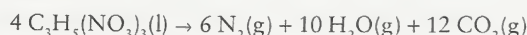
4.43 A densidade de um gás é $0,943\ g \cdot l^{-1}$ em 298 K e 53,1 kPa. Qual é a massa molar do composto?

4.44 Uma amostra de 115 mg de eugenol, o composto responsável pelo odor do cravo-da-índia, foi colocado em um frasco evacuado de volume 500,0 ml, em 280,0°C. A pressão exercida pelo eugenol no frasco, nessas condições, foi 48,3 Torr. Em uma experiência de combustão, 18,8 mg de eugenol produziram 50,0 mg de dióxido de carbono e 12,4 mg de água. Qual é a fórmula molecular do eugenol?

Estequiometria das Reações de Gases

4.45 O processo de Haber de síntese da amônia é um dos processos industriais mais importantes para o bem-estar da humanidade. Ele é muito usado na produção de fertilizantes, polímeros e outros produtos. (a) Que volume de hidrogênio em 1,00 atm e 350.°C deve ser usado para produzir 1,0 tonelada métrica (1 t = 10^3 kg) de NH_3? (b) Que volume de hidrogênio seria necessário em (a) se o gás fosse fornecido em $3,76 \times 10^2$ atm e 250.°C?

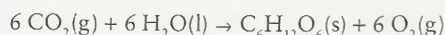
4.46 A nitroglicerina é um líquido sensível ao choque, que detona pela reação

$$4\ C_3H_5(NO_3)_3(l) \rightarrow 6\ N_2(g) + 10\ H_2O(g) + 12\ CO_2(g)$$

Calcule o volume total de gases produzido, em 215 kPa e 275°C, na detonação de 454 g de nitroglicerina.

4.47 Que condição inicial produziria o maior volume de dióxido de carbono na combustão de $CH_4(g)$ com excesso de gás oxigênio para produzir dióxido de carbono e água: (a) 2,00 l $CH_4(g)$; (b) 2,00 g $CH_4(g)$? Justifique sua resposta. O sistema é mantido na temperatura de 75°C e em 1,00 atm.

4.48 Que condição inicial produziria o maior volume de dióxido de carbono na combustão de $C_2H_4(g)$ com excesso de gás oxigênio para produzir dióxido de carbono e água: (a) 1,00 l de $C_2H_4(g)$; (b) 1,20 g de $C_2H_4(g)$? Justifique sua resposta. O sistema é mantido na temperatura de 45°C e em 2,00 atm.

4.49 O dióxido de carbono e a água produzem, através de uma série de etapas enzimáticas do processo de fotossíntese, glicose e oxigênio, de acordo com a equação

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$$

Sabendo-se que a pressão parcial do dióxido de carbono na troposfera é 0,26 Torr e que a temperatura é 25°C, calcule o volume de ar necessário para produzir 10,0 g de glicose.

4.50 O composto natural uréia foi primeiramente sintetizado por Friedrich Wöhler na Alemanha, em 1828, pelo aquecimento de cianato de amônio. Essa síntese representou um evento importante, porque pela primeira vez um composto orgânico foi produzido a partir de uma substância inorgânica. A uréia também pode ser produzida pela reação entre dióxido de carbono e amônia:

$$CO_2(g) + 2\ NH_3(l) \rightarrow CO(NH_2)_2(s) + H_2O(g)$$

Que volumes de CO_2 e NH_3, em 200. atm e 450.°C, são necessários para produzir 2,50 kg de uréia, supondo que a reação se complete?

4.51 Uma amostra de 15,0 ml do gás amônia, em $1,00 \times 10^2$ Torr e 30.°C, é misturada com 25,0 ml do gás cloreto de hidrogênio, em $1,50 \times 10^2$ Torr e 25°C. A seguinte reação ocorre:

$$NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$$

(a) Calcule a massa de NH_4Cl que se forma. (b) Identifique o gás que está em excesso e determine sua pressão em 27°C, depois que a reação se completou (no volume combinado do dois frascos originais).

4.52 Uma amostra de 1,00 l de gás eteno, C_2H_4, em 1,00 atm e 298 K, é queimada juntamente com 4,00 l de gás, oxigênio na mesma pressão e temperatura, para formar o gás dióxido de carbono e água líquida. Ignore o volume de água e determine qual é o volume final da mistura de reação em 1,00 atm e 298 K, se a reação for completa.

Misturas de Gases

4.53 Um recipiente de volume 22,4 l contém 2,0 mol $H_2(g)$ e 1,0 mol $N_2(g)$ em 273,15 K. Calcule (a) suas pressões parciais e (b) a pressão total.

4.54 Um aparelho inclui um frasco de 4,0 l, que contém gás nitrogênio em 25°C e 803 kPa, unido por uma válvula a um frasco de 10,0 l que contém gás argônio a 25°C e 47,2 kPa. Quando a válvula é aberta, os gases misturam-se. (a) Qual é a pressão parcial de cada gás após a mistura? (b) Qual é a pressão total da mistura de gases?

4.55 A pressão total de uma mistura dos gases dióxido de enxofre e nitrogênio, em 25°C, em um recipiente de 500. ml, é 1,09 atm. A mistura passa sobre óxido de cálcio em pó quente, que remove o dióxido de enxofre pela reação $CaO(s) + SO_2(g) \rightarrow CaSO_3(s)$, e é transferida para um recipiente de 150. ml, no qual a pressão é 1,09 atm em 50°C. (a) Qual era a pressão parcial de SO_2 na mistura inicial? (b) Qual era a massa de SO_2 na mistura inicial?

4.56 Uma mistura de gases usada para simular a atmosfera de outro planeta contém 320. mg de metano, 175 mg de argônio e 225 mg de nitrogênio. A pressão parcial do nitrogênio em 300 K é 15,2 kPa. Calcule (a) a pressão total da mistura e (b) o volume.

4.57 Durante um experimento de eletrólise de água, o gás hidrogênio foi coletado em um dos eletrodos sob água em 20.°C e pressão externa igual a 756,7 Torr. A pressão de vapor da água em 20.°C é 17,54 Torr. O volume do gás era 0,220 l. (a) Qual é a pressão parcial do hidrogênio? (b) O outro produto da eletrólise da água é o gás oxigênio. Escreva uma equação balanceada para a eletrólise da água para dar H_2 e O_2. (c) Que massa de oxigênio foi produzida na reação?

4.58 O gás óxido de dinitrogênio, N_2O, gerado na decomposição térmica de nitrato de amônio, foi coletado sob água. O gás úmido ocupou 126 ml em 21°C, quando a pressão atmosférica era 755 Torr. Que volume a mesma quantidade de óxido de dinitrogênio *seco* ocuparia se ele fosse coletado sob 755 Torr e 21°C? A pressão de vapor da água é 18,65 Torr em 21°C.

Movimentos das Moléculas

4.59 Qual é a fórmula molecular de um composto de fórmula empírica CH que difunde 1,24 vezes mais lentamente do que o criptônio na mesma temperatura e pressão?

4.60 Qual é a massa molar de um composto que leva 2,7 vezes mais tempo para efundir por uma rolha porosa do que a mesma quantidade de XeF_2 na mesma temperatura e pressão?

4.61 Uma amostra de argônio gasoso efunde por uma rolha porosa em 147 s. Calcule o tempo necessário para a efusão do mesmo número de mols de (a) CO_2; (b) C_2H_4; (c) H_2; e (d) SO_2 nas mesmas condições de pressão e temperatura.

4.62 Dois frascos idênticos estão cheios, cada um deles com um gás em 0°C. Um frasco contém 1 mol CO_2 e, o outro, 1 mol Ne. Em que frasco as partículas sofrem mais colisões por segundo com as paredes do recipiente?

4.63 Um hidrocarboneto de fórmula empírica C_2H_3 levou 349 s para efundir por uma rolha porosa. Nas mesmas condições de temperatura e pressão, são necessários 210 s para que ocorra a efusão da mesma quantidade de átomos de argônio. Determine a massa molar e a fórmula molecular do hidrocarboneto.

4.64 Um composto usado para preparar cloreto de polivinila (PVC) é 38,4% C, 4,82% H e 56,8% Cl em massa. São necessários 7,73 min para um determinado volume do composto efundir por uma rolha porosa, mas só 6,18 min para a mesma quantidade de argônio difundir na mesma temperatura e pressão. Qual é a fórmula molecular do composto?

4.65 Calcule a energia cinética molar (em joules) de uma amostra de gás criptônio em (a) 55,85°C e (b) 54,85°C. (c) A diferença de energia molar entre as respostas de (a) e (b) é a energia por mol necessária para elevar a temperatura do gás criptônio de 1,00°C. Essa quantidade é conhecida como capacidade calorífica molar. Quanto ela vale?

4.66 Calcule a energia cinética molar (em joules) de uma amostra de gás neônio em (a) 25,00°C e (b) 26,00°C. (c) A diferença de energia entre as respostas de (a) e (b) é a energia por mol necessária para elevar a temperatura do neônio de 1°C. A quantidade é conhecida como capacidade calorífica molar. Quanto ela vale?

4.67 Calcule as raízes quadradas das velocidades quadráticas médias das moléculas de (a) metano, (b) etano e (c) propano, todas em –20.°C.

4.68 Calcule as raízes quadradas das velocidades quadráticas médias das moléculas de (a) gás flúor, (b) gás cloro e (c) gás bromo, todas em 350.°C.

4.69 Uma garrafa contém 1,0 mol He(g). Outra garrafa contém 1,0 mol Ar(g) na mesma temperatura. Nessa temperatura, a raiz quadrada da velocidade quadrática média do hélio é 1477 $m \cdot s^{-1}$ e a do Ar é 467 $m \cdot s^{-1}$. Qual é a razão entre o número de átomos de hélio na primeira garrafa e de argônio na segunda garrafa que têm essa velocidade? Imagine que os dois gases têm comportamento ideal.

4.70 O número de moléculas de uma amostra de gás que têm a velocidade mais provável (v_{mp}) na temperatura T é a metade do mesmo tipo de moléculas que tem a velocidade mais provável em 300 K. Qual é a temperatura T?

4.71 Considere a distribuição de velocidades de Maxwell mostrada na Figura 4.28. (a) A partir do gráfico, encontre o ponto que representa a velocidade mais provável das moléculas. (b) O que acontece com a percentagem de moléculas que têm a velocidade mais provável quando a temperatura aumenta?

Media Link 4.72 (a) Use os "Gráficos Animados", no *site* deste livro, para preparar e registrar um gráfico da distribuição de Maxwell das velocidades das moléculas dos gases nobres He, Ne, Ar, Xe e Kr de $s = 0$ a 2000 $m \cdot s^{-1}$. (b) Descreva as tendências encontradas no gráfico da parte (a). (c) Use novamente os "Gráficos Animados" para preparar gráficos para He e Kr em 100 K e 300 K. (d) Descreva as tendências encontradas nos gráficos da parte (c).

Gases Reais

4.73 A pressão de uma amostra de fluoreto de hidrogênio é mais baixa do que a esperada e, com o aumento da temperatura, sobe mais depressa do que o predito pela lei dos gases ideais. Forneça uma explicação.

4.74 Em que condições você esperaria que um gás real fosse (a) mais compressível do que um gás ideal? (b) menos compressível do que um gás ideal?

4.75 Use a equação do gás ideal para calcular a pressão, em 298 K, exercida por 1,00 mol $CO_2(g)$ quando limitado ao volume de (a) 15,0 l; (b) 0,500 l; (c) 50,0 ml. Repita estes cálculos usando a equação de van der Waals. O que estes cálculos indicam sobre a precisão da dependência da pressão na lei dos gases ideais?

4.76 Use a equação do gás ideal para calcular a pressão, em 298 K, exercida por 1,00 mol $H_2(g)$ quando limitado ao volume de (a) 30,0 l; (b) 1,00 l; (c) 50,0 ml. Repita estes cálculos usando a equação de van der Waals. O que estes cálculos indicam sobre a precisão da dependência da pressão na lei dos gases ideais?

4.77 (a) Calcule a pressão de $CO_2(g)$ confinado em um vaso de 1,00 l em temperatura constante (27°C). Use a lei dos gases ideais e a equação de van der Waals no intervalo de 0,100 mol CO_2 a 0,500 mol CO_2, em incrementos de 0,100 mol. (b) Calcule o desvio percentual entre o valor ideal e o valor "real" (calculado pela equação de van der Waals) em cada ponto. (c) Nestas condições, que termo tem o maior efeito na pressão real de CO_2, as atrações intermoleculares ou o volume molar? (d) Se considerarmos como ideais os gases para os quais a pressão observada difere menos de 5% do valor ideal, a que pressão o CO_2 torna-se um gás "real"?

4.78 Calcule a pressão exercida por 1,00 mol $C_2H_6(g)$ comportando-se como (a) um gás ideal; (b) um gás de van der Waals confinado nas seguintes condições: (1) em 273,15 K e 22,414 l; (2) em $1,00 \times 10^3$ K e 0,100 l.

Media Link 4.79 Faça um gráfico da pressão contra o volume para 1 mol (a) de um gás ideal, (b) de gás amônia e (c) de gás oxigênio na faixa $V = 0,05$ l a 1,0 l, em 298 K. Use a equação de van der Waals para determinar as pressões dos gases reais. Use um papel de gráfico ou o programa gráfico do sítio eletrônico deste livro. Compare os gráficos e explique a origem das diferenças que você encontrar.

Media Link 4.80 Faça um gráfico da pressão contra o volume para 1 mol (a) de um gás ideal, (b) de dióxido de carbono, (c) de gás amônia e (d) de benzeno na faixa $V = 0,1$ l a 1,0 l, em 298 K. Use a equação de van der Waals para determinar as pressões dos gases reais. Use um papel de gráfico ou o programa gráfico do sítio eletrônico deste livro. Compare as formas dos gráficos e explique as diferenças.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

4.81 A fumaça poluente fotoquímica é formada, em parte, pela ação da luz sobre o dióxido de nitrogênio e reação posterior com O_2 para produzir O_3. O comprimento da radiação absorvida pelo NO_2 nesta reação é 197 nm.

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$$
$$O + O_2 \longrightarrow O_3 + M \ (M = N_2 \text{ ou } O_2)$$

(a) Desenhe a estrutura de Lewis de NO_2 e faça um esquema de seus orbitais π. (b) Quando 1,07 mJ de energia são absorvidos por 2,5 l de ar em 20.°C e 0,85 atm, todas as moléculas NO_2 da amostra se dissociam segundo a reação acima. Imagine que cada fóton absorvido resulte na dissociação (em NO e O) de uma molécula NO_2. Qual é a proporção, em partes por milhão, de moléculas NO_2 na amostra? Imagine que a amostra tem comportamento ideal.

4.82 A reação de dimetil-hidrazina sólida, $(CH_3)_2N_2H_2$, e tetróxido de dinitrogênio liquefeito, N_2O_4, já foi estudada como combustível de foguetes. A reação produz os gases dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2), além de vapor de água

(H_2O), que são ejetados nos gases de exaustão. Em um experimento controlado, dimetil-hidrazina sólida reagiu com excesso de tetróxido de dinitrogênio e os gases foram coletados em um vaso fechado até atingir a pressão de 2,50 atm e a temperatura de 400,0 K. Quais são as pressões parciais de CO_2, N_2 e H_2O?

4.83 Suponha que 200. ml de cloreto de hidrogênio, em 690. Torr e 20.°C, foi dissolvido em 100. ml de água. A solução foi titulada até o ponto estequiométrico com 15,7 ml de uma solução de hidróxido de sódio. Qual é a concentração molar do hidróxido de sódio em solução?

4.84 Suponha que 2,00 l de gás propano, C_3H_8, em 1,00 atm e 298 K, foram misturados com 5,00 l de gás oxigênio nas mesmas condições de pressão e temperatura e reagiram para formar o gás dióxido de carbono e água líquida. Ignore o volume da água formada e determine o volume final da mistura (incluindo produtos e excesso de reagente) em 1,00 atm e 298 K. Suponha que a reação foi completa.

4.85 Um frasco de volume 5,00 l foi evacuado e 43,78 g de tetróxido de dinitrogênio, N_2O_4, foram admitidos. Em –196°C, este composto é um sólido incolor. A amostra foi aquecida até 25°C e no processo, N_2O_4 se vaporiza e se dissocia parcialmente para formar o gás NO_2. A pressão cresce lentamente e se estabiliza em 2,96 atm. (a) Escreva uma equação para a reação. (b) Se o gás que está no frasco fosse exclusivamente N_2O_4, qual seria a pressão? (c) Se todo o gás que está no frasco fosse NO_2, qual seria a pressão? (d) Quais são as frações molares de N_2O_4 e NO_2 quando a pressão se estabiliza em 2,96 atm?

4.86 Quando 0,40 g de zinco impuro reagiu com excesso de ácido clorídrico, formou-se 127 ml de gás hidrogênio, que foi coletado sobre água a 10.°C. A pressão externa era 737.7 Torr. (a) Que volume ocuparia o hidrogênio seco sob 1,00 atm e 298 K? (b) Que quantidade (em mols) de H_2 foi coletada? (c) Qual era a pureza percentual do zinco, imaginando que todo o zinco presente reagiu completamente com HCl e que as impurezas não reagiam com HCl para produzir hidrogênio? A pressão de vapor da água em 10.°C é 9,21 Torr.

4.87 Suponha que 0,473 g de um gás desconhecido, que ocupa 200. ml em 1.81 atm e 25°C, foi analisado. A composição obtida foi 0,414 g de nitrogênio e 0,0591 de hidrogênio. (a) Qual é a fórmula molecular do composto? (b) Desenhe a estrutura de Lewis da molécula. (c) Se a amônia efunde por uma pequena abertura de uma aparelhagem de vidro na velocidade de $3,5 \times 10^{-4}$ mol, por 15,0 min em 200.°C, que quantidade do composto irá efundir pela mesma abertura por 25,0 min em 200.°C?

4.88 Quando uma amostra de 2,36 g de fósforo foi queimada em cloro, produziu-se 10,5 g de um cloreto de fósforo. Seu vapor levou 1,77 vezes mais tempo para efundir do que o mesmo número de mols de CO_2 nas mesmas condições de temperatura e pressão. Qual é a massa molar e qual é a fórmula molecular do cloreto de fósforo?

4.89 Determine a razão entre o número de moléculas de um gás que tem velocidade dez vezes maior do que a raiz quadrada da velocidade quadrática média e o número de moléculas que tem velocidade igual à raiz quadrada da velocidade quadrática média. Será que esta razão é independente da temperatura? Por que?

4.90 Os balões de ar de automóveis contêm cristais de azida de sódio, NaN_3, que, durante uma colisão, decompõem-se rapidamente para dar gás nitrogênio e o metal sódio. Nitrato de potássio e dióxido de silício são adicionados para remover o metal sódio, convertendo-o em um material inerte. Primeiramente, o sódio reage com o nitrato de potássio para dar óxido de potássio (K_2O), óxido de sódio (Na_2O) e mais gás nitrogênio. Os óxidos de metal (K_2O e Na_2O) reagem com o dióxido de silício, em uma última reação, para produzir vidro de silicato, um material inerte e estável. O nitrogênio liberado no processo infla instantaneamente o balão de ar. Imagine que o gás nitrogênio liberado se comporta como um gás ideal e que o volume dos sólidos produzidos é negligenciável (e pode ser ignorado). (a) Calcule a massa (em gramas) de azida de sódio necessária para gerar gás nitrogênio suficiente para encher um balão de ar de 57 l, em 1,37 atm e 25°C. (b) Qual é a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas do gás N_2 formadas?

4.91 Um estudante de pós-graduação tem de preparar gás fosgênio marcado isotopicamente, $^{13}COCl_2(g)$, para uso na síntese de um composto orgânico (todos os átomos C são carbono-13). O estudante colocou 3,59 atm $^{13}CO(g)$ e 2,75 atm $Cl_2(g)$ em um cilindro de aço, em 25°C, selou o cilindro e o aqueceu até 227°C. O cilindro foi mantido nesta temperatura elevada por uma semana, após o que a pressão no interior do cilindro, ainda em 227°C, chegou a 9,75 atm. (a) Quais são as frações molares de ^{13}CO, Cl_2 e $^{13}COCl_2$ presentes no cilindro no fim da semana? (b) Qual é a densidade da mistura?

4.92 Em um planeta ainda não descoberto, a atmosfera é uma mistura composta por 79% de argônio e 20% de oxigênio (percentagem em volume) além de traços de outros gases que incluem CO_2, Kr e Ne. Um estudante empreendedor daquele planeta deseja vender o equivalente a balões de hélio para crianças pequenas. Hélio, porém, não está disponível. Qual dos seguintes gases fariam flutuar os balões naquela atmosfera: (a) criptônio; (b) dióxido de carbono; (c) metano; (d) propano; (e) nitrogênio; (f) monóxido de carbono? Se o estudante se preocupa com a segurança, quais, dentre os possíveis gases, seriam os mais apropriados?

4.93 O espalhamento de odores pelo ar é devido à difusão de moléculas de gás. Alguém abriu um frasco contendo octanoato de etila na extremidade norte de uma sala de 5 m de comprimento e, simultaneamente, outra pessoa abriu um frasco contendo *p*-anisaldeído na extremidade sul da sala (isto é, a 5 m de distância do primeiro). O octanoato de etila ($C_{10}H_{20}O_2$) tem odor semelhante ao de frutas e o *p*-anisaldeído, odor semelhante ao da hortelã. A que distância (em metros) da extremidade norte da sala deve estar uma pessoa para sentir primeiro o cheiro de hortelã?

4.94 Você sabe que 2,55 g de um hidrocarboneto gasoso enche um frasco de 3,00 l, em 0,950 atm e 82,0°C. Escreva a fórmula de Lewis do hidrocarboneto.

4.95 Uma amostra sólida, finamente pulverizada, de um óxido de ósmio (que funde em 40.°C e ferve em 130.°C), cuja massa é 1,509 g, foi colocada em um cilindro dotado de um pistão móvel que pode se expandir contra a pressão atmosférica de 745 Torr. Imagine que a quantidade de ar residual inicialmente presente no cilindro é desprezível. Quando a amostra é aquecida até 200.°C, ocorre vaporização completa e o volume do cilindro se expande até 235 ml. Qual é a massa molar do óxido? Imaginando que a fórmula do óxido é OsO_x, qual é o valor de x?

4.96 A pirita de ferro, FeS_2, é a forma mais comum do enxofre no carvão. Na combustão do carvão, o oxigênio reage com a pirita de ferro para produzir óxido de ferro(III) e dióxido de enxofre, que é uma fonte importante de poluição do ar e contribui fortemente para as chuvas ácidas. (a) Escreva a equação balanceada da queima de FeS_2 no ar para dar óxido de ferro(III) e dióxido de enxofre. (b) Calcule a massa de Fe_2O_3 produzida na reação de 75,0 l de oxigênio, sob 2,33 atm e

150.°C, com excesso de pirita de ferro. (c) Se o dióxido de enxofre gerado em (b) for dissolvido para formar 5,00 l de solução em água, qual é a concentração molar da solução do ácido sulfuroso resultante, H_2SO_3? (d) Que massa de SO_2 é produzida na queima de 1,00 tonelada (1 t = 10^3 kg) de carvão rico em enxofre, se o conteúdo de massa de pirita é 5%? (e) Qual é o volume do gás SO_2, em 1,00 atm e 25°C?

4.97 Um grupo de estudantes de química injetou 46,2 g de um gás em um recipiente evacuado de volume constante, em 27°C, sob pressão atmosférica. Agora os estudantes querem aquecer o gás sob pressão constante, permitindo que uma certa quantidade do gás escape durante o aquecimento. Que massa de gás deve ser liberada se a temperatura chegar a 327°C?

4.98 A raiz quadrada da velocidade quadrática média, v_{rms}, de um gás foi derivada na Seção 4.12. Usando a distribuição de velocidades de Maxwell, pode-se também calcular a velocidade média e a velocidade mais provável de uma coleção de moléculas. As equações usadas para estas duas quantidades, são $v_{\text{média}} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ e $v_{\text{mais potável}} = (2RT/M)^{1/2}$, *respectivamente*. Estes valores têm uma relação fixa um com o outro. (a) Coloque estas três quantidades em ordem crescente de magnitude. (b) Mostre que as magnitudes relativas são independentes da massa molar do gás. (c) Use a menor velocidade como ponto de referência para determinar a relação entre os valores maiores e menores.

4.99 (a) Os parâmetros de van der Waals do hélio são $a = 3{,}412 \times 10^{-2}$ L^2.atm·mol^{-2} e $b = 2{,}370 \times 10^{-2}$ L·mol^{-1}. Calcule, a partir dos parâmetros de van der Waals, o volume aparente (em pm^3) e o raio (em pm) de um átomo de hélio. (b) Estime o volume de um átomo de hélio na base do raio atômico. (c) Como estas quantidades se comparam? Será que elas deveriam ser iguais? Discuta.

4.100 Um estudante recebe uma amostra gasosa de um hidrocarboneto desconhecido. O estudante usa um aparelho de efusão para medir a massa molar do composto. Quando metano foi colocado no aparelho, observou-se que, após 2,5 h, 0,9560 g do gás haviam efundido. Em condições idênticas, 2,292 g do composto desconhecido haviam efundido. (a) Qual é a massa molar do composto desconhecido? (b) Se esta massa molar é acurada e o composto contém somente C e H, qual é a fórmula mais provável do composto? (c) Desenhe estruturas de Lewis de pelo menos quatro compostos que têm a fórmula predita na parte (b).

4.101 Um litro de gás cloro, em 1 atm e 298 K, reage completamente com 1,00 l de gás nitrogênio e 2,00 l de gás oxigênio na mesma temperatura e mesma pressão. Forma-se um único produto gasoso, que enche um frasco de 2,00 l, em 1,00 atm e 298 K. Use estas informações para determinar as seguintes características do produto: (a) sua fórmula empírica; (b) sua fórmula molecular; (c) a fórmula de Lewis mais favorável com base em argumentos de carga formal (o átomo central é N); a forma da molécula.

4.102 Uma amostra do gás arsano, AsH_3, em um frasco de 500,0 ml, em 300. Torr e 223 K, é aquecido até 473 K, temperatura na qual o arsano se decompõe em arsênio, sólido, e gás hidrogênio. O frasco é, então, esfriado até 273 K e a pressão alcança 508 Torr. Será que todo o arsano se decompôs? Calcule a percentagem de moléculas de arsano que se decompuseram.

4.103 A equação de van der Waals pode ser rearranjada em uma reação cúbica:

$$V^3 + n\left(\frac{RT + bP}{P}\right)V^2 + \left(\frac{n^2a}{P}\right)V - \frac{n^3ab}{P} = 0$$

(a) Use esta equação para calcular o volume ocupado por 0,505 mol $NH_3(g)$ em 25°C e 95,0 atm. Os parâmetros de van der Waals de NH_3 são $a = 4{,}225 \times 10^{-2}$ L^2·atm·mol^{-2} e $b = 3{,}707 \times 10^{-2}$ L·mol^{-1}. (b) Que forças predominam, nesta temperatura e pressão, as atrativas ou as repulsivas?

4.104 A tabela abaixo lista os parâmetros *a* de van der Waals de CO_2, CH_3CN, Ne e CH_4. Use seu conhecimento dos fatores que governam as magnitudes de *a* para atribuir a cada um destes quatro gases um valor de a. Escreva a fórmula molecular apropriada na linha correta de cada parâmetro *a* dado na tabela.

a (L^2·atm·mol^{-2})	Substância
17,58	
3,392	
2,253	
0,2107	

Líquidos e Sólidos

5

Quais São as Idéias Importantes? As fases condensadas da matéria são uma conseqüência da ação das forças intermoleculares. Quando os átomos, íons e moléculas não têm energia suficiente para escapar da influência de seus vizinhos, eles formam sólidos com arranjos característicos. Os líquidos formam-se quando os átomos podem se mover em relação a seus vizinhos, mas não escapam completamente de sua influência.

Por Que Precisamos Estudar Este Assunto? Os materiais do futuro serão formulados com base na compreensão de como o arranjo de seus átomos e moléculas determinam as suas propriedades. Os cientistas entendem e inventam novos materiais levando em conta as propriedades e interações das partículas e como elas influenciam suas propriedades. Este capítulo continua a importante tarefa, iniciada no Capítulo 4, de relacionar as propriedades atômicas e moleculares às propriedades e à estrutura da matéria.

O Que Devemos Saber Para Entender o Capítulo? Este capítulo usa os conceitos de energia potencial (Seção A), interações coulômbicas (Seção 3.3) e forças intermoleculares nos gases (Seção 4.15).

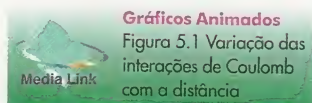
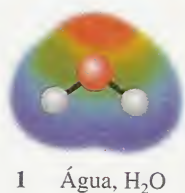
As moléculas se atraem. Deste fato simples, surgem importantes conseqüências. Rios, lagos e oceanos existem porque as moléculas se atraem e formam um líquido. Sem esse líquido, não haveria vida. Sem as forças entre as moléculas, nossa carne se separaria dos ossos e os oceanos virariam gás. Dizendo de forma menos dramática, as forças entre as moléculas governam as propriedades físicas da matéria e contribuem para explicar as diferenças entre as substâncias que estão à nossa volta. Elas explicam por que o dióxido de carbono é um gás que exalamos, por que a madeira é um sólido sobre o qual podemos ficar em pé e por que o gelo flutua na água. Quando muito próximas, as moléculas também se repelem. Ao entrar em contacto, resistem à compressão. É por isso que as moléculas têm volume definido e não podem ser esmagadas até volume zero.

Tratamos, no Capítulo 4, dos gases, nos quais as forças intermoleculares têm um papel muito pequeno. Aqui, veremos os líquidos e sólidos, nos quais as forças responsáveis pela agregação são de importância crucial para a determinação das propriedades físicas do conjunto de moléculas. Uma molécula isolada de água, por exemplo, não é úmida, mas uma coleção de moléculas de água o é, porque as moléculas se atraem umas às outras e atraem outras substâncias. Uma molécula isolada de água não congela nem ferve, mas uma coleção delas sim, porque no processo de congelamento as moléculas ficam juntas e durante a ebulição elas se separam. Temos de refinar nosso modelo atômico e molecular da matéria para ver como propriedades como tamanho, forma e polaridade podem ser interpretadas em termos das propriedades de moléculas isoladas.

Começamos este capítulo pela exploração das **forças intermoleculares**, isto é, as forças entre moléculas, que são diferentes das forças responsáveis pela formação das ligações entre átomos (as ligações entre átomos são conseqüência das forças *intra*moleculares). Depois, veremos as propriedades físicas dos líquidos e as estruturas e propriedades físicas dos sólidos. Neste capítulo, encontraremos estruturas sólidas progressivamente mais complexas, mas as relações entre as estruturas e as propriedades seguem sempre os mesmos princípios gerais.

FORÇAS INTERMOLECULARES

O estado da matéria mais simples é o gás. Podemos entender muitas das propriedades de um gás – a pressão, por exemplo – em termos do modelo cinético descrito no Capítulo 4, no qual as moléculas não interagem entre si, exceto durante colisões. Vimos, também, que o modelo pode ser melhorado e usado para explicar as propriedades dos gases reais, levando em conta a

FIGURA 5.1 Dependência da energia potencial com a distância de interação entre íons (em vermelho), íons e dipolos (em marrom), dipolos estacionários (em verde) e dipolos em rotação (em azul).

Gráficos Animados Figura 5.1 Variação das interações de Coulomb com a distância
Media Link

atração e a repulsão das moléculas. Mas qual é a origem das forças de atração e repulsão? Qual é sua relação com as propriedades das moléculas? Essas são algumas das questões que discutiremos nas próximas cinco seções.

5.1 Formação de Fases Condensadas

As forças intermoleculares são responsáveis pela existência das várias diferentes "fases" da matéria. Uma **fase** é uma forma da matéria que tem composição química e estado físico uniforme. As fases da matéria incluem os três estados físicos comuns, sólido, líquido e gás (ou vapor), que vimos na seção A. Muitas substâncias têm mais de uma fase sólida, com arranjos diferentes dos átomos ou das moléculas. Por exemplo, o carbono tem várias fases sólidas, sendo uma delas o diamante e outra a grafita. Uma **fase condensada** significa simplesmente uma fase sólida ou líquida.

A temperatura na qual um gás se condensa para formar um líquido ou um sólido depende da pressão e da intensidade das forças atrativas entre as moléculas. As Seções 5.2 a 5.5 descrevem as origens de algumas das interações mais importantes entre as moléculas. A Tabela 5.1 resume essas interações e compara suas energias com as energias típicas das ligações iônicas, que são muito mais fortes do que quaisquer interações intermoleculares. E, para podermos falar de todos os líquidos – soluções e líquidos puros –, descreveremos também as forças que agem quando íons estão presentes em um líquido molecular como a água.

TABELA 5.1 Forças Interiônicas e Intermoleculares*

Tipo de interação	Energia típica ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Espécies que interagem
íon-íon	250	somente íons
íon-dipolo	15	íons e moléculas polares
dipolo-dipolo	2	moléculas polares estacionárias
	0,3	moléculas polares em rotação
dipolo-dipolo induzido	2	pelo menos uma molécula deve ser polar
London (dispersão)†	2	todos os tipos de moléculas
ligação hidrogênio	20	moléculas que contêm N, O, F; a ligação é um átomo H compartilhado

*A interação total experimentada por uma espécie é a soma de todas as interações das quais ela participa.
†Também conhecido como interação dipolo induzido-dipolo induzido.

"Vapor" significa, usualmente, que uma substância que é um líquido ou um sólido, em condições normais, está na fase gás.

Todas as interações interiônicas e quase todas as interações intermoleculares podem ser atribuídas, em grande parte, às interações coulômbicas entre duas cargas (Seção 2.2) e neste capítulo utilizaremos muito a expressão da energia potencial, E_p, entre duas cargas, q_1 e q_2, separadas por uma distância r:

$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (1)^*$$

Essa expressão foi vista na Seção A. A Figura 5.1 mostra a dependência dessa energia potencial e de outras interações, descritas nas próximas seções.

Quando forças atrativas juntam as moléculas, formam-se fases condensadas.

5.2 Forças Íon-Dipolo

1 Água, H_2O

Para outros solventes que não a água, o processo análogo é chamado de *solvatação*.

Um íon em água tem um certo número de moléculas de água a ele ligadas. A ligação de moléculas de água a partículas solúveis, especialmente íons, é chamada de **hidratação**. A hidratação é devida ao caráter polar da molécula H_2O (**1**). A carga parcial negativa do átomo O é atraída pelo cátion e as cargas parciais positivas dos átomos H são repelidas. Espera-se, por isso, que moléculas de água se aglomerem ao redor do cátion, com os átomos de O apontando para o interior e os átomos H apontando para o exterior (Fig. 5.2a). Espera-se o arranjo inverso no caso de um ânion: os átomos H têm cargas parciais positivas; logo, eles são atraídos pela carga negativa do ânion (Fig. 5.2b). Como a hidratação é o resultado da interação entre o íon e as cargas parciais da molécula polar de água, este é um exemplo de uma **interação íon-dipolo**.

Essa interação é característica de íons dissolvidos em solventes polares, como a água e a amônia líquida.

A energia potencial da interação entre a carga máxima de um íon e as duas cargas parciais de uma molécula polar é dada por

$$E_p \propto -\frac{|z|\mu}{r^2} \qquad (2)$$

em que z é a carga do íon e μ é o momento de dipolo elétrico da molécula polar. O sinal negativo significa que a energia potencial do íon é *diminuída* pela interação com o solvente polar. A dependência de $1/r^2$ significa que a interação entre o íon e o dipolo depende mais fortemente da distância do que a interação entre dois íons, que é proporcional a $1/r$ (veja a Fig. 5.1) e, portanto, tem alcance menor. Como resultado, as moléculas polares têm de estar muito próximas de um íon – quase em contato – para que a interação seja significativa. Mesmo quando a molécula e o íon estão muito próximas, as interações íon-dipolo são ainda muito mais fracas do que a atração entre dois íons, porque a molécula polar tem somente cargas parciais. Além disso, um íon atraído pela carga parcial de um lado da molécula é repelido pela carga oposta parcial do outro lado.

Quando os sais se cristalizam a partir de uma solução em água, os íons podem reter algumas das moléculas de água de hidratação e formar hidratos como $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ e $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, por exemplo. O tamanho do íon e sua carga controlam a extensão da hidratação. A energia de interação íon-dipolo é maior quando o valor de r na Eq. 2 é pequeno (isto é, quando o dipolo está mais próximo do centro do íon). Por causa das interações íon-dipolo mais fortes, os cátions pequenos atraem as moléculas polares de H_2O mais fortemente do que os cátions maiores e, como resultado, os cátions pequenos são hidratados mais extensamente. De fato, o lítio e o sódio normalmente formam sais hidratados; entretanto, os elementos mais pesados do Grupo 1, que têm cátions maiores – potássio, rubídio e césio – não. Os sais de amônio são normalmente **anidros**, isto é, livres de água, por uma razão semelhante: um íon NH_4^+ tem aproximadamente o mesmo raio (143 pm) de um íon Rb^+ (149 pm).

Podemos ver o efeito da carga na extensão da hidratação ao comparar os cátions de bário e de potássio, que têm raios semelhantes (136 pm para Ba^{2+} e 138 pm para K^+). Os sais de potássio não são hidratados apreciavelmente, mas os sais bário, ao contrário, são freqüentemente hidratados. Por exemplo, o cloreto de bário é encontrado como $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, mas o cloreto de potássio é anidro. A diferença está ligada à maior carga do íon bário. O lantânio, vizinho do bário, é menor (122 pm) e tem carga maior (La^{3+}), e podemos esperar que ele exerça interações íon-dipolo fortes e que seus compostos sejam extensivamente hidratados. De fato, seus sais incluem $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

As interações íon-dipolo são fortes para íons pequenos com carga elevada. Em conseqüência, os cátions pequenos com carga elevada formam, freqüentemente, compostos hidratados.

(a) (b)

FIGURA 5.2 Os íons, em água, estão hidratados. (a) Um cátion está rodeado por moléculas de água com os átomos de oxigênio próximos do íon. (b) Um ânion está rodeado de moléculas de água que dirigem seus hidrogênios para o íon.

5.3 Forças Dipolo-Dipolo

Agora imagine o que nós veríamos se pudéssemos observar uma molécula polar cercada por outras moléculas polares em um sólido. Um exemplo de molécula polar é o cloro-metano, CH_3Cl, com carga parcial negativa no átomo Cl e carga parcial positiva espalhada pelos átomos H (2). Quando as moléculas estão no sólido, a carga parcial negativa de um átomo Cl de uma molécula é atraída pela carga parcial positiva dos átomos H de uma molécula vizinha e repelida pela carga parcial negativa. Em conseqüência, esperaríamos ver as moléculas alinhadas o máximo possível, com as cargas parciais opostas de moléculas vizinhas ficando o mais perto possível (Fig. 5.3). A interação entre dipolos é chamada de **interação dipolo-dipolo**, e a energia potencial resultante é

$$E_p \propto -\frac{\mu_1\mu_2}{r^3} \qquad (3)$$

Essa expressão é baseada na Eq. 1, mas leva em conta as interações entre todas as quatro cargas parciais das duas moléculas. Aqui, μ_1 e μ_2 são os momentos de dipolo das moléculas que interagem (para um sólido cujas moléculas são idênticas, $\mu_1 = \mu_2$). Quanto maior for a polaridade das moléculas, mais forte serão as interações. A Equação 3 mostra também que, quando a distância entre as moléculas dobra, a energia das interações diminui pelo fator 2^3

2 Cloro-metano, CH_3Cl

δ+ δ– δ– δ+ δ+ δ– δ+ δ–

FIGURA 5.3 As moléculas polares atraem umas às outras por interação entre as cargas parciais de seus dipolos elétricos (representados palas setas). As orientações relativas mostradas aqui (enfileiradas ou lado a lado) resultam em energia mais baixa.

Leva em torno de 1 ps para uma molécula fazer uma revolução completa na fase gás.

= 8. Essa forte dependência da distância significa que a energia potencial cai muito mais rapidamente do que as energias das interações íon-íon ou íon-dipolo (veja a Fig. 5.1). Uma razão para a fraqueza dessas interações é que as cargas dos dipolos são parciais, não são completas.

Imagine, agora, que podemos observar a mesma molécula de cloro-metano na fase gás. A molécula e seus vizinhos rodam muito rapidamente (Fig. 5.4). Para que a rotação seja perfeitamente livre, as atrações entre as cargas parciais opostas e as repulsões entre as cargas parciais de mesmo sinal se cancelam e não existe interação. No entanto, na realidade, os vizinhos que estão rodando ficam retidos brevemente nas orientações mais energeticamente favoráveis (com as cargas de sinais opostos adjacentes), isto é, as interações atrativas entre cargas parciais opostas predominam ligeiramente sobre as interações repulsivas entre cargas parciais de mesmo sinal. Isso significa que existe uma pequena atração residual entre moléculas polares que estão em rotação na fase gás. O resultado é que a energia potencial varia com a *sexta* potência da distância entre as moléculas (veja a Fig. 5.1).

δ+ δ− δ− δ+

FIGURA 5.4 Uma molécula polar que roda nas proximidades de outra molécula polar passa mais tempo na orientação de menor energia (sombreado), que favorece as atrações; logo, a interação resultante é atrativa, porém menos do que se as moléculas não estivessem rodando.

$$E_P \propto -\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{r^6} \quad (4)$$

Quando a separação das moléculas polares dobra, a energia de interação reduz-se por um fator de $2^6 = 64$, o que significa que as interações dipolo-dipolo entre moléculas em rotação são importantes somente quando as moléculas estão muito próximas. Começamos a entender porque o modelo cinético dos gases explica tão bem as propriedades dos gases. As moléculas na fase gás estão em rotação livre e, na maior parte do tempo, estão muito separadas, de forma que quaisquer interações intermoleculares entre elas é muito fraca. Como a energia potencial contribui muito pouco para a energia total do gás, um modelo "que só inclui a energia cinética" é uma boa primeira aproximação das propriedades dos gases. A Equação 4 descreve também a atração entre moléculas que estão em rotação em um líquido. No entanto, na fase líquida, as moléculas estão muito mais próximas e a interação é muito maior do que na fase gás e, portanto, as interações dipolo-dipolo são muito mais fortes.

As moléculas polares participam de interações dipolo-dipolo, que decorrem da atração entre as cargas parciais de suas moléculas. As interações dipolo-dipolo são mais fracas do que as forças entre íons e caem rapidamente com a distância, especialmente nas fases líquida e gás, em que as moléculas estão em rotação.

Cl Cl

3 *p*-Dicloro-benzeno

Cl Cl

4 *o*-Dicloro-benzeno

H Cl C C H Cl

5 *cis*-Dicloro-eteno

H Cl C C Cl H

6 *trans*-Dicloro-eteno

Cl Cl C C H H

7 1,1-Dicloro-eteno

EXEMPLO 5.1 **Predição dos pontos de ebulição relativos na base das interações dipolo-dipolo**

Que composto terá o ponto de ebulição mais alto, o *p*-dicloro-benzeno (3) ou o *o*-dicloro-benzeno (4)?

ESTRATÉGIA Quando dois compostos têm momentos de dipolo diferentes mas são muito semelhantes no resto, espera-se que as moléculas que têm o maior momento de dipolo elétrico interajam mais fortemente. Portanto, atribua o ponto de ebulição mais alto ao composto mais polar. Para decidir se uma molécula é polar, verifique se os momentos de dipolo das ligações se cancelam ou não, como foi explicado na Seção 3.3.

SOLUÇÃO As duas ligações C—Cl do *p*-dicloro-benzeno ficam em posições exatamente opostas no anel e seus momentos de dipolo se cancelam, produzindo uma molécula apolar. A molécula de *o*-dicloro-benzeno é polar porque os dipolos das duas ligações C—Cl não se cancelam. Portanto, pode-se predizer um ponto de ebulição mais alto para o *o*-dicloro-benzeno do que para o *p*-dicloro-benzeno. Os valores experimentais são 180°C, para *o*-dicloro-benzeno, e 174°C, para o *p*-dicloro-benzeno.

TESTE 5.1A Que composto terá o ponto de ebulição mais alto, o *cis*-dicloro-eteno (5) ou o *trans*-dicloro-eteno (6)?

[*Resposta*: *cis*-dicloro-eteno]

TESTE 5.1B Que composto terá o ponto de ebulição mais alto, o 1,1-dicloro-eteno (7) ou o *trans*-dicloro-eteno?

5.4 Forças de London

Uma evidência da existência de interações atrativas entre moléculas não-polares é que os gases nobres – que, por serem monoatômicos, são necessariamente não-polares – podem ser liquefeitos. Além disso, muitos compostos não-polares, como os hidrocarbonetos que formam a gasolina, são líquidos.

À primeira vista, parece não existir um mecanismo de atração entre moléculas não-polares. Para encontrar a explicação para essas propriedades é necessário refinar nosso modelo de distribuição dos elétrons de uma molécula. Em primeiro lugar, é preciso lembrar que todas as representações da distribuição dos elétrons e das cargas nos desenhos computadorizados que vimos (estruturas **1** e **2**, por exemplo) são valores *médios*. De fato, em um determinado instante, as nuvens de elétrons de átomos e moléculas não são uniformes. Se pudéssemos fazer uma fotografia instantânea de uma molécula, a distribuição eletrônica pareceria com a neblina em movimento. Os elétrons podem se concentrar em algum ponto da molécula, deixando o núcleo parcialmente exposto. Como resultado, uma região da molécula adquire uma carga parcial negativa instantânea e, a outra região, uma carga parcial positiva instantânea. Até mesmo uma molécula não-polar pode ter um momento de dipolo *instantâneo* (Fig. 5.5).

δ– δ+ δ+ δ–

δ+ δ– δ– δ+

FIGURA 5.5 A flutuação da distribuição eletrônica em duas moléculas vizinhas resulta em dois momentos de dipolo elétrico instantâneos que provocam atração. As flutuações variam, mas cada novo arranjo de uma molécula induz um arranjo na outra que mantém a atração mútua.

Um momento de dipolo instantâneo em uma molécula distorce a nuvem de elétrons de uma molécula vizinha e dá origem a um momento de dipolo na segunda molécula: os dois dipolos se atraem. No momento seguinte, a nuvem de elétrons da primeira molécula se altera e dá origem a um momento de dipolo em uma direção diferente que, por sua vez, induz um momento de dipolo na segunda molécula, e as duas moléculas ainda se atraem. Isso significa que, embora o momento de dipolo instantâneo de uma molécula possa variar de uma orientação a outra, o **momento de dipolo induzido** na segunda molécula o segue fielmente e, em decorrência, existe atração permanente entre as duas moléculas. Essa interação é chamada de **interação de London**. Ela age entre *todas* as moléculas e é a única força que age entre as moléculas não-polares.

A energia das interações de London depende da **polarizabilidade**, a (alfa), das moléculas, isto é, da facilidade de deformação das nuvens de elétrons. Como o núcleo das moléculas muito polarizáveis tem pouco controle sobre os elétrons circundantes, a densidade de elétrons pode flutuar muito e, portanto, cargas parciais instantâneas elevadas se produzem. Cálculos detalhados mostraram que a energia potencial das interações de London varia com o inverso da sexta potência da separação entre duas moléculas:

$$E_p \propto -\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6} \qquad (5)$$

Como a energia potencial das interações dipolo-dipolo entre moléculas em rotação, a energia potencial das interações de London também diminui rapidamente com a distância (como $1/r^6$, veja a Fig. 5.1). A energia da interação aumenta com a polarizabilidade das moléculas que interagem. Como as moléculas volumosas, que têm muitos elétrons, são mais polarizáveis do que as moléculas pequenas com poucos elétrons, pode-se esperar que elas sofram interações de London mais fortes do que as menores (Fig. 5.6).

Fritz London foi o físico alemão, naturalizado norte-americano, que primeiro explicou a força. A interação de London é também chamada de *interação de dispersão*. Ela é também conhecida como *força de London*, mas força e energia potencial têm uma dependência diferente da distância (veja o Exercício 5.21).

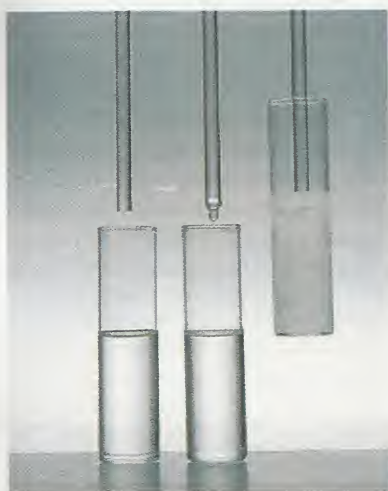
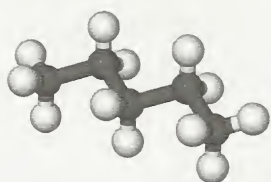



FIGURA 5.6 Estes hidrocarbonetos mostram como as intensidades das forças de London aumentam com a massa molar. O pentano é um fluido móvel (à esquerda); o pentadecano, $C_{15}H_{32}$, é um líquido viscoso (no centro); e o octadecano, $C_{18}H_{38}$, é uma cera sólida (à direita). Até certo ponto, o aumento das forças intermoleculares é favorecido pela capacidade que as moléculas de cadeia longa têm de se enrolar umas nas outras.

A correlação entre o número de elétrons e a intensidade das interações de London explica muitas propriedades. Assim, a molécula H_2 só tem dois elétrons e sua interação com outras moléculas H_2 deve ser muito fraca. De fato, o gás hidrogênio, em 1 atm, só passa a líquido se a temperatura for igual a 20 K (–253°C). Agora podemos ver por que os halogênios menores são gases (F_2 e Cl_2) e, os maiores, um líquido (Br_2) e um sólido (I_2) na temperatura normal. É porque o número de elétrons das moléculas cresce e as interações de London aumentam descendo no grupo. A energia das interações de London aumenta de forma surpreendente quando os átomos de hidrogênio são substituídos por átomos mais pesados. O metano ferve em –161°C, mas o tetracloro-metano (tetracloreto de carbono, CCl_4) tem um número muito maior de elétrons e é um líquido, com ponto de ebulição a 77°C. O tetrabromo-metano, CBr_4, tem um número ainda maior de elétrons e é um sólido em temperatura normal (Tabela 5.2).

TABELA 5.2 Pontos de Fusão e de Ebulição de Substâncias

Substância	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Substância	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Gases nobres			Espécies inorgânicas pequenas		
He	–270 (3,5K)*	–269 (4,2 K)	H_2	–259	–253
Ne	–249	–246	N_2	210	–196
Ar	–189	–186	O_2	218	–183
Kr	–157	–153	H_2O	0	100
Xe	–112	–108	H_2S	–86	–60
Halogênios			NH_3	–78	–33
F_2	–220	–188	CO_2	–	–78s
Cl_2	–101	–34	SO_2	76	–10
Br_2	–7	59	Compostos orgânicos		
I_2	114	184	CH_4	182	–162
Halogenetos de hidrogênio			CF_4	150	–129
HF	–93	20	CCl_4	23	77
HCl	–114	–85	C_6H_6	6	80
HBr	–89	–67	CH_3OH	94	65
HI	–51	–35	glicose	142	d
			sacarose	184d	–

Abreviações: s, o sólido sublima; d, o sólido se decompõe.
* Sob pressão.

8 Pentano, C_5H_{12}

9 2,2-Dimetil-propano

A energia das interações de London também depende da forma das moléculas. O pentano (8) e o 2,2-dimetil-propano (9), por exemplo, têm a mesma fórmula molecular, C_5H_{12}, e têm, portanto, o mesmo número de elétrons. No entanto, os dois compostos têm pontos de ebulição diferentes (36° e 10°C, respectivamente). As moléculas de pentano são relativamente longas e têm forma aproximadamente cilíndrica. As cargas parciais instantâneas em moléculas adjacentes de geometria cilíndrica podem interagir fortemente. Por outro lado, as cargas parciais instantâneas de moléculas esferoidais, como as do 2,2-dimetil-propano, não podem se aproximar porque o contacto entre as moléculas é limitado a uma região muito pequena (Fig. 5.7). Como resultado da forte dependência em relação à distância ($1/r^6$, Eq. 5), as interações entre moléculas de geometria cilindróide são mais fortes do que entre moléculas de geometria esferóide com o mesmo número de elétrons.

Fortemente relacionadas com as interações de London são as interações dipolo-dipolo induzido, mecanismo pelo qual uma molécula polar interage com uma molécula não-polar (por exemplo, quando o oxigênio se dissolve em água). Como as interações de London, as interações dipolo-dipolo induzido têm sua origem na capacidade que tem uma molécula de induzir um momento de dipolo em outra. Neste caso, entretanto, a molécula que induz o momento de dipolo tem um momento permanente. A energia potencial da interação é

$$E_P \propto -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6} \qquad (6)$$

Como muitas das outras interações que vimos, essa interação é inversamente proporcional à sexta potência da separação. As energias potenciais das interações atrativas entre moléculas (as interações dipolo-dipolo de moléculas em rotação, as interações de London e as interações dipolo-dipolo induzido) têm a forma

$$E_p = -\frac{C}{r^6} \qquad (7)^*$$

em que C depende das moléculas e do tipo de interação.

As interações de London surgem da atração entre os dipolos elétricos instantâneos de moléculas vizinhas e agem em todos os tipos de moléculas. Sua energia aumenta com o número de elétrons da molécula. Elas se superpõem às interações dipolo-dipolo. Moléculas polares também atraem moléculas não-polares através de interações fracas dipolo-dipolo induzido.

δ– δ– δ+ δ+ (a)

δ+ δ– δ– δ+ (b)

FIGURA 5.7 (a) Os momentos de dipolo instantâneos em duas moléculas cilíndricas vizinhas interagem fortemente e tendem a mantê-las juntas. (b) Os momentos de dipolo instantâneos em duas moléculas esféricas vizinhas interagem fracamente e as mantêm mais afastadas.

EXEMPLO 5.2 Explicação das tendências dos pontos de ebulição

Explique as tendências dos pontos de ebulição dos halogenetos de hidrogênio: HCl, –85°C; HBr, –67°C; HI, –35°C.

ESTRATÉGIA Forças intermoleculares mais fortes levam a pontos de ebulição mais altos. Os momentos de dipolo e a energia das interações dipolo-dipolo aumentam com a polaridade da ligação H—X e, portanto, com a diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e de halogênio. A energia das forças de London aumenta com o número de elétrons. Use os dados para decidir qual é o efeito dominante.

SOLUÇÃO Os dados da Fig. 2.12 mostram que diferenças de eletronegatividade diminuem de HCl para HI; logo, os momentos de dipolo diminuem e, em conseqüência, as forças dipolo-dipolo também diminuem, uma tendência que sugere que os pontos de ebulição deveriam diminuir de HCl para HI. Como essa previsão entra em conflito com os dados, é preciso examinar o que acontece com as interações de London. O número de elétrons da molécula aumenta de HCl para HI; logo, as interações de London também crescem. Portanto, os pontos de ebulição deveriam crescer de HCl para HI, o que está de acordo com os dados experimentais. Essa análise sugere que as interações de London predominam sobre as interações dipolo-dipolo no caso dessas moléculas.

TESTE 5.2A Explique a tendência dos pontos de ebulição dos gases nobres, que aumentam do hélio para o xenônio.

[*Resposta*: A energia das interações de London aumenta com o número de elétrons.]

TESTE 5.2B Sugira uma razão para que o trifluoro-metano, CHF_3, tenha ponto de ebulição mais alto do que o tetrafluoro-metano, CF_4.

5.5 Ligação Hidrogênio

As interações de London são "universais", no sentido de que elas se aplicam a todas as moléculas, independentemente de sua identidade química. As interações dipolo-dipolo dependem somente da polaridade das moléculas, e não de sua identidade química. Existe, no entanto, outra interação intermolecular muito forte que é *específica* para certos tipos de moléculas.

A existência de uma interação especial começa a ficar aparente quando analisamos os pontos de ebulição de compostos binários de hidrogênio com os elementos dos grupos 14/IV a 17/VII (Fig. 5.8). A tendência no Grupo 14/IV é a que se esperaria para compostos semelhantes com número diferente de elétrons, isto é, os pontos de ebulição aumentam de cima para baixo no grupo, porque a energia das interações de London aumenta. A amônia, a água e o fluoreto de hidrogênio, entretanto, têm comportamento anômalo. Os pontos de ebulição excepcionalmente altos sugerem que existem forças atrativas muito fortes entre as moléculas.

A interação forte responsável pelos altos pontos de ebulição dessas e de outras substâncias é devida à chamada **ligação hidrogênio**. Apesar do nome, a ligação hidrogênio não é uma ligação covalente. Ela é uma atração intermolecular, na qual um átomo de hidrogênio fica entre dois átomos pequenos, fortemente eletronegativos, que têm pares isolados de elétrons, principalmente N, O ou F. Comumente, uma das moléculas deve ter um grupo O—H, N—H, ou H—F, que cede o átomo H, e, a outra, um átomo O, N ou F que cede o par isolado de elétrons.

Para entender como se forma a ligação hidrogênio, imaginemos o que acontece quando uma molécula de água se aproxima de outra. As ligações O—H são polares. O átomo O, que é eletronegativo, atrai fortemente os elétrons da ligação, deixando o átomo de hidrogênio quase completamente desprotegido. Como este último é pequeno, ele pode se aproximar bastante, com sua carga

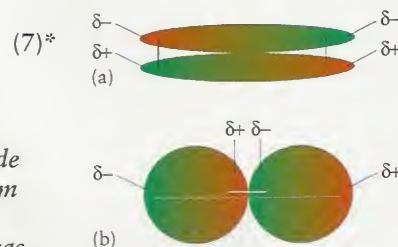
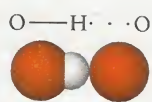
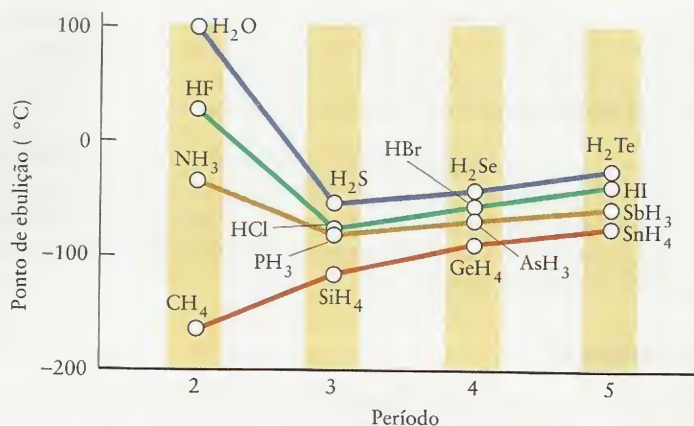



FIGURA 5.8 Os pontos de ebulição da maior parte dos hidretos moleculares dos elementos do bloco *p* mostram um aumento suave com a massa molar em cada grupo. Entretanto, três compostos – amônia, água e fluoreto de hidrogênio – têm comportamento anormal.

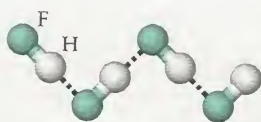
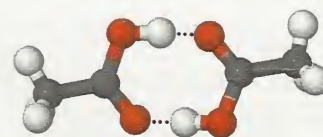
O—H···O

10 Ligação hidrogênio

parcial positiva, de um dos pares isolados de elétrons do átomo O de outra molécula de água. O par isolado de elétrons e a carga parcial positiva atraem-se fortemente e formam a ligação hidrogênio. A ligação hidrogênio é mais forte quando o átomo de hidrogênio está na linha que une os dois átomos de oxigênio (10). A ligação hidrogênio é representada por uma linha pontilhada; logo, a ligação entre dois átomos O é representada por O—H···O. Na água, a distância O—H é igual a 101 pm, e a distância H···O é ligeiramente maior. No gelo, ela é igual a 175 pm.

TESTE 5.3A Quais das seguintes ligações intermoleculares podem ser atribuídas às ligações hidrogênio: (a) CH_3NH_2 a CH_3NH_2; (b) CH_3OCH_3 a $CH_3OCH_3OCH_3$; (c) HBr a HBr?

[*Resposta*: Somente (a) tem H diretamente ligado a N, O ou F.]

TESTE 5.3B Quais das seguintes moléculas podem participar de ligações hidrogênio no estado puro: (a) CH_3OH; (b) PH_3; (c) HClO (cuja estrutura é Cl—O—H)?

Quando pode ocorrer, a ligação hidrogênio é tão forte – cerca de 10% da energia de uma ligação covalente típica – que domina todos os demais tipos de interação intermolecular. A ligação hidrogênio é, de fato, tão forte que permanece até mesmo no vapor de algumas substâncias. O fluoreto de hidrogênio líquido, por exemplo, contém cadeias em ziguezague de moléculas de HF (**11**) e o vapor contém pequenos fragmentos de cadeias e anéis $(HF)_6$. O vapor de ácido acético contém **dímeros**, isto é, pares de moléculas, ligados por duas ligações hidrogênio (**12**).

11 Fluoreto de hidrogênio, $(HF)_n$

12 Dímero do ácido acético

As ligações hidrogênio têm papel vital na manutenção da forma das moléculas biológicas. A forma de uma molécula de proteína é governada principalmente por ligações hidrogênio. Quando essas ligações se quebram, a molécula de proteína, com sua organização delicada, perde a função. Quando cozinhamos um ovo, por exemplo, a albumina da clara torna-se branca como o leite, porque o calor quebra as ligações hidrogênio entre suas moléculas, que se desmancham em um arranjo irregular. As árvores se mantêm eretas por ligações hidrogênio (Fig. 5.9). As moléculas de celulose (que têm muitos grupos —OH) podem formar muitas ligações hidrogênio umas com as outras, e a resistência da madeira deve-se em grande parte às interações de ligações hidrogênio entre moléculas vizinhas de celulose que se enrolam como fitas. As ligações hidrogênio mantêm juntas as duas cadeias das moléculas de DNA e são essenciais para o entendimento do processo de reprodução (veja a Seção 19.15). As ligações hidrogênio são suficientemente fortes para manter juntas as duas hélices do DNA, mas sua energia é muito menor do que as ligações covalentes típicas e elas podem ser desfeitas durante o processo da divisão celular sem afetar as ligações covalentes do DNA.

A ligação hidrogênio, que ocorre quando átomos de hidrogênio estão ligados a átomos de oxigênio, nitrogênio e flúor, é o tipo mais forte de força intermolecular.

FIGURA 5.9 A vegetação, até mesmo árvores enormes como estas, mantém-se em pé pelas fortes ligações hidrogênio intermoleculares que existem entre as moléculas de celulose, em forma de fita, que formam grande parte de sua estrutura. Sem ligações hidrogênio, estas árvores cairiam.

Será que os movimentos das moléculas de água do líquido são completamente independentes uns dos outros?

ESTRUTURA DOS LÍQUIDOS

Os líquidos existem em conseqüência das forças intermoleculares. Essas forças também determinam as propriedades físicas dos líquidos. As moléculas de um líquido estão em contato com as moléculas vizinhas, mas podem movimentar-se, eventualmente colidindo umas com as outras (Fig. 5.10). Quando imaginamos um líquido, podemos pensar em um conjunto de moléculas que trocam constantemente de lugar com suas vizinhas. Um líquido em repouso é como uma multidão que se agita em um estádio. Um líquido que flui é como uma multidão deixando um estádio.

5.6 Ordem nos Líquidos

A fase líquida da matéria é a mais difícil de imaginar. Vimos que uma molécula na fase gás movimenta-se com liberdade quase total. A ação das forças intermoleculares é muito pequena e o movimento é altamente desordenado. No sólido, a molécula não pode se movimentar livremente: ela está presa por forças intermoleculares e só pode oscilar em torno de uma posição média. A fase líquida fica entre dois extremos, gás e sólido. As moléculas são móveis, mas não podem escapar completamente umas das outras.

Um sólido cristalino tem **ordem de longo alcance**, ou seja, seus átomos ou moléculas estão em um arranjo ordenado que se repete até distâncias muito grandes. Quando o cristal funde-se, a ordem de longo alcance se perde. No líquido, a energia cinética das moléculas supera, eventualmente, as forças intermoleculares e as moléculas se movimentam. Elas, no entanto, ainda experimentam fortes atrações umas em relação às outras. Na água, por exemplo, somente cerca de 10% das ligações hidrogênio são perdidas na fusão. As demais quebram-se e se refazem continuamente com diferentes moléculas de água. Em um determinado instante, a vizinhança imediata de uma molécula no líquido é muito semelhante à do sólido, mas a ordem não se estende muito além dos vizinhos mais próximos. Essa ordem local é chamada de **ordem de curto alcance**. Na água, por exemplo, em decorrência das ligações hidrogênio, cada molécula participa de um arranjo aproximadamente tetraédrico com outras moléculas. Essas ligações são suficientemente fortes para afetar a estrutura local das moléculas, mantendo-se até o ponto de ebulição.

No líquido, as moléculas só têm ordem de curto alcance.

FIGURA 5.10 Estrutura de um líquido. Embora as moléculas (representadas por esferas nesta série de diagramas) permaneçam em contato com suas vizinhas, elas têm energia suficiente para mudar de posição, e a substância como um todo é fluida. Uma esfera está ligeiramente mais escura, para que você possa seguir seu movimento. O movimento está registrado em destaque.

Media Link — Animação Figura 5.10 Água líquida

5.7 Viscosidade e Tensão Superficial

A viscosidade e a tensão superficial de um líquido permitem avaliar a energia das forças intermoleculares. A **viscosidade** é a resistência ao escoamento. Quanto maior for a viscosidade do líquido, mais lento é o escoamento. Os líquidos de alta viscosidade, como o melaço, em temperatura normal, ou o vidro fundido, são chamados de "viscosos". Outra propriedade característica dos líquidos é a superfície bem definida que os distingue dos gases. A **tensão superficial** é a medida da resistência do filme que parece cobrir a superfície de um líquido. Em outras palavras,

a tensão superficial é a tendência das moléculas da superfície de serem puxadas para o corpo do líquido: quanto maior for a tensão superficial, mais resistente o filme da superfície parece ser. Como a viscosidade e a tensão superficial são o resultado da ação de forças intermoleculares, podemos relacionar essas duas propriedades da matéria às propriedades das moléculas.

A viscosidade de um líquido surge das forças entre as moléculas: quando as interações intermoleculares são fortes, elas mantêm as moléculas unidas e restringem seus movimentos. As fortes ligações hidrogênio da água dão-lhe viscosidade maior do que a do benzeno. Isso significa que as moléculas de benzeno se deslocam mais facilmente, umas em relação às outras, mas para que as moléculas de água se movam é preciso quebrar as ligações hidrogênio. O ácido fosfórico, H_3PO_4, e o glicerol, $C_3H_8O_3$, são muito viscosos em temperatura normal devido às numerosas ligações hidrogênio que suas moléculas podem formar. A Figura 5.11 compara as viscosidades relativas de vários líquidos. As moléculas dos hidrocarbonetos oleosos e das graxas são apolares e só estão sujeitas às forças de London. Eles têm, entretanto, cadeias longas que se enrolam como espaguete cozido (Fig. 5.12) e, por isso, as moléculas movem-se com dificuldade.

FIGURA 5.11 Viscosidade relativa de vários líquidos. Os líquidos formados por moléculas que não participam de ligações hidrogênio são geralmente menos viscosos do que os que podem formar ligações hidrogênio. O mercúrio é uma exceção: seus átomos ficam juntos por uma espécie de ligação metálica e sua viscosidade é alta. (O fluido no becher é apenas para ilustrar.)

FIGURA 5.12 As moléculas compridas dos óleos formados por hidrocarbonetos pesados tendem a emaranhar-se, como espaguete cozido. Como resultado, as moléculas não deslizam facilmente umas sobre as outras e o líquido é muito viscoso.

A viscosidade usualmente diminui quando a temperatura aumenta. As moléculas têm mais energia em temperaturas mais altas e podem mover-se mais facilmente. A viscosidade da água em 100°C, por exemplo, é apenas 1/6 do valor em 0°C, o que significa que a mesma quantidade de água escoa 6 vezes mais rapidamente pelo mesmo tubo em temperatura mais elevada. Em alguns casos, no entanto, a estrutura molecular se altera durante o aquecimento e a viscosidade aumenta. A partir de 113°C, por exemplo, o enxofre rômbico é um líquido cor de palha formado por anéis S_8 que se movimentam com facilidade. A viscosidade aumenta com o aquecimento do líquido porque os anéis S_8 quebram-se para formar cadeias que se emaranham. A viscosidade cai novamente em temperaturas mais altas e a coloração muda para marrom avermelhado escuro. As cadeias S_8 quebram-se para formar moléculas menores, S_2 e S_3, que têm mais mobilidade e são muito coloridas.

Outra propriedade dos líquidos que decorre das forças intermoleculares é a tensão superficial. A superfície de um líquido é lisa porque as forças intermoleculares tendem a manter juntas as moléculas, puxando-as para o corpo do líquido (Fig. 5.13). A tensão superficial é a resposta ao empuxo em direção ao corpo do líquido. Mais uma vez, espera-se que os líquidos formados por moléculas em que as interações intermoleculares são fortes tenham tensão superficial elevada, porque o empuxo para o corpo do líquido, na superfície, deve ser forte. A tensão superficial da água, por exemplo, é aproximadamente três vezes maior do que a da maior parte dos líquidos comuns, devido às ligações hidrogênio fortes (Tabela 5.3). A tensão superficial do mercúrio é ainda maior – mais de seis vezes superior à da água. A tensão superficial elevada indica que existem ligações muito fortes entre os átomos de mercúrio do líquido.

A tensão superficial explica vários fenômenos rotineiros. Por exemplo, uma gota de líquido suspensa no ar ou em uma superfície encerada é esférica, porque a tensão superficial faz com que as moléculas assumam a forma mais compacta possível, a esfera (Fig. 5.14). As forças atrativas entre moléculas de água são maiores do que entre a água e a cera, que é feita esssencialmente de hidrocarbonetos.

A água tem interações fortes com papel, madeira ou tecido porque as moléculas da superfície desses materiais formam ligações hidrogênio que podem substituir algumas das ligações hidrogênio das moléculas de água. Como resultado, a água maximiza seu contato com esses materiais e se espalha sobre eles. Em outras palavras, a água os *molha*. Podemos ver, agora, que a água é úmida devido às ligações hidrogênio que suas moléculas formam.

A **ação capilar**, a elevação de líquidos em tubos estreitos, ocorre quando existem atrações favoráveis entre as moléculas do líquido e a superfície interna do tubo. Essas atrações

FIGURA 5.13 A tensão superficial surge das forças atrativas que agem sobre as moléculas da superfície. A expansão mostra que uma molécula no corpo de um líquido experimenta forças atrativas em todas as direções, mas uma molécula da superfície experimenta uma força resultante na direção do corpo do líquido.

TABELA 5.3 Tensões Superficiais de Líquidos em 25°C

Líquido	Tensão superficial γ ($mN{\cdot}m^{-1}$)
benzeno	28,88
tetracloreto de carbono	27,0
etanol	22,8
hexano	18,4
mercúrio	472
metanol	22,6
água	72,75
	58,0 em 100 °C

são forças de **adesão**, forças que mantêm juntas uma substância e uma superfície. Elas são distintas das forças de **coesão**, as forças que unem as moléculas de uma substância para formar um material.

O **menisco** de um líquido é a superfície curva que se forma em um tubo estreito (Fig. 5.15). O menisco da água em um tubo capilar de vidro curva-se para cima nas bordas (tomando a forma côncava) porque as forças adesivas entre as moléculas de água e os átomos de oxigênio e grupos —OH da superfície do vidro são comparáveis às forças coesivas das moléculas de água. A água tende, por isso, a se espalhar sobre a maior área possível do vidro. O menisco do mercúrio curva-se para baixo, descendo pelas paredes do vidro (tomando a forma convexa). Essa forma indica que as forças coesivas entre os átomos de mercúrio são mais fortes do que as forças entre os átomos de mercúrio e os átomos da superfície do vidro, e, por isso, o líquido tende a reduzir o contato com o vidro.

Quanto maior a viscosidade de um líquido, mais lentamente ele escoa. A viscosidade usualmente diminui com o aumento da temperatura. A tensão superficial é uma conseqüência do desequilíbrio de forças intermoleculares na superfície de um líquido. A ação capilar é uma conseqüência do desequilíbrio das forças adesivas e coesivas.

FIGURA 5.14 A forma aproximadamente esférica destas gotas de água sobre uma superfície encerada é um efeito da tensão superficial. As gotas se achatam ligeiramente pelo efeito da gravidade da Terra.

ESTRUTURA DOS SÓLIDOS

Quando a temperatura é tão baixa que os movimentos das moléculas do líquido não são capazes de superar as forças intermoleculares, elas tendem a formar sólidos. A natureza do sólido depende do tipo de forças que mantêm juntos os átomos, íons ou moléculas. A compreensão da estrutura dos sólidos, em termos das propriedades dos átomos, ajuda a entender por que, por exemplo, os metais são maleáveis mas os cristais de sal se quebram sob pressão, e por que os diamantes são duros e a grafita é mole.

5.8 Classificação dos Sólidos

As propriedades macroscópicas de um sólido são determinadas por sua estrutura no nível molecular. Um **sólido cristalino** é um sólido no qual os átomos, íons ou moléculas estão em um arranjo ordenado chamado de **retículo** (Fig. 5.16). Os sólidos cristalinos têm ordem de longo alcance. Um **sólido amorfo** é aquele em que os átomos, íons ou moléculas estão desordenados, como ocorre com a manteiga, a borracha e o vidro (Fig. 5.17). A estrutura de um sólido amorfo é muito semelhante à de um líquido congelado no tempo. Os sólidos cristalinos têm, tipicamente, superfícies planas bem definidas, chamadas de **faces do cristal**, em ângulos bem definidos uns em relação aos outros. Estas faces são formadas por camadas ordenadas de átomos (Quadro 5.1). Os sólidos amorfos não têm faces bem-definidas, a menos que tenham sido moldados ou cortados.

O arranjo de átomos, íons e moléculas de um cristal pode ser determinado experimentalmente por difração de raios X (Técnica Principal 3, que segue este capítulo), uma das técnicas mais úteis para a determinação da estrutura de sólidos.

Os sólidos cristalinos são classificados segundo as ligações que mantêm seus átomos, íons ou moléculas em suas posições:

Sólidos metálicos, ou, simplesmente, **metais**, formados por cátions unidos por um "mar" de elétrons.

Sólidos iônicos, construídos pela atração mútua de cátions e ânions.

FIGURA 5.15 Quando as forças adesivas entre um líquido e o vidro são mais fortes do que as forças coesivas do líquido, ele se curva para cima, para aumentar o contato com o vidro, formando o menisco mostrado na figura para a água em vidro (à esquerda). Quando as forças coesivas são mais fortes do que as forças adesivas (como é o caso do mercúrio no vidro), as extremidades da superfície curvam-se para baixo, para reduzir o contato com o vidro (à direita).

FIGURA 5.16 Os sólidos cristalinos têm faces bem-definidas e uma estrutura interna ordenada. Cada face do cristal é o plano extremo de uma pilha ordenada de átomos, moléculas ou íons.

FIGURA 5.17 (À esquerda) O quartzo é uma forma cristalina da sílica, SiO_2, cujos átomos estão em um arranjo ordenado, representado aqui em duas dimensões. (À direita) Quando a sílica fundida se solidifica, torna-se vidro. Agora, os átomos estão em um arranjo desordenado.

Sólidos moleculares, que são conjuntos de moléculas discretas mantidas por forças intermoleculares.

Sólidos reticulares, formados por átomos ligados a seus vizinhos por covalências em todo o sólido.

A Tabela 5.4 dá exemplos de cada tipo de sólido e suas características típicas.

Nesta parte do capítulo, discutiremos a estrutura de sólidos progressivamente mais complexos. Começamos com os sólidos metálicos, que, se formados por um único elemento, são conjuntos de átomos idênticos em camadas ordenadas. Essas camadas são um ponto de partida conveniente para a discussão dos demais tipos de sólidos. As estruturas dos sólidos iônicos baseiam-se no mesmo tipo de organização das camadas, porém elas são complicadas pela necessidade de levar em conta íons de cargas opostas e volumes diferentes.

Os sólidos cristalinos têm um arranjo interno regular de átomos ou íons. Os sólidos são classificados como metálicos, iônicos, reticulares ou moleculares.

5.9 Sólidos Metálicos

Os cátions de um metal mantem-se em posição pela interação com o "mar" de elétrons que os circunda (lembre-se da Fig. 1.48). O metal sódio, por exemplo, é formado por íons Na^+ mantidos juntos por elétrons que se espalham pelo sólido, um elétron por cátion. Como a interação entre os íons e os elétrons é a mesma em todas as direções, um bom modelo para o arranjo dos cátions é considerá-los esferas rígidas empilhadas. Ocorre que é possível explicar as estruturas e propriedades de muitos metais se considerarmos que as esferas que representam os cátions adotam uma **estrutura de empacotamento compacto**, na qual as esferas empilham-se, deixando o mínimo de espaço livre, como laranjas em uma feira (Fig. 5.18).

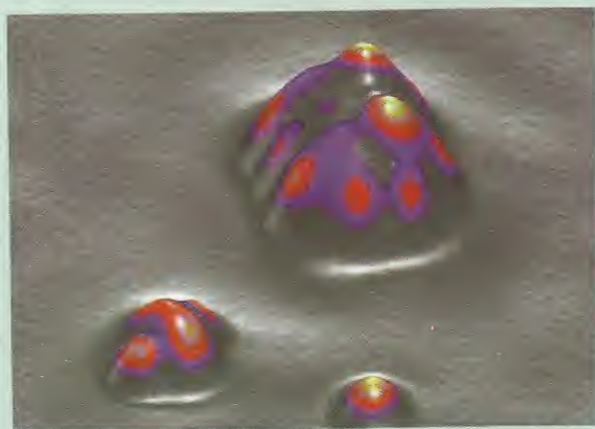
FIGURA 5.18 As pilhas em arranjo compacto de maçãs, laranjas e outros produtos, no mostrador de uma quitanda, mostram como os átomos se empilham nos metais para formar cristais simples com faces planas.

TABELA 5.4 Características Típicas de Sólidos

Classe	Exemplos	Características
metálico	Elementos dos blocos *s* e *d*	maleável, dúctil, lustroso, condutores térmicos e elétricos
iônico	NaCl, NKO_3, $CuSO_4{\cdot}5H_2O$	duro, rígido, quebradiço; pontos de fusão e ebulição altos; os solúveis em água dão soluções condutoras
reticular	B, C, preto P, BN, SiO_2	duro, rígido, quebradiço; pontos de fusão muito altos; insolúveis em água
molecular	$BeCl_2$, S_8, P_4, I_2, gelo, glicose, naftaleno	pontos de fusão e ebulição relativamente baixos; quebradiços, quando puros

QUADRO 5.1 Como Podemos Saber... Qual é a Aparência de uma Superfície?

Mesmo com os microscópios ópticos mais potentes, não é possível ver os átomos da superfície de um sólido. No entanto, pesquisas recentes permitiram a superação dessa restrição, possibilitando a análise das superfícies em escala atômica. As duas imagens abaixo ilustram o tipo de detalhe que podemos agora obter. A primeira mostra os átomos de níquel alinhados em fila para formar uma superfície limpa. Dificilmente poderia haver uma evidência mais direta da existência de átomos! Embora essas imagens não sejam fotografias, pode-se perceber o empacotamento compacto dos átomos. A outra imagem mostra um minúsculo cristal de iodeto de sódio sobre uma superfície de cobre.

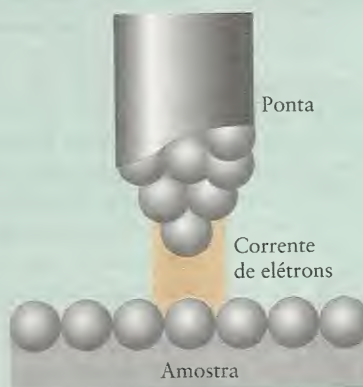
Superfície de um cristal simples de níquel, mostrando a regularidade da estrutura cúbica de empacotamento compacto.

Houve a tentativa de criar um cristal de NaI bidimensional sobre uma superfície de cobre, mas os íons se rearranjaram espontaneamente em um minúsculo cristal tridimensional.

A técnica usada para obter estas imagens é chamada de *microscopia de varredura por tunelamento* (MVT). O princípio de funcionamento dos MVT é que, embora os elétrons tenham propriedades de ondas (Seção 1.3), eles podem penetrar e atravessar regiões do espaço que não seriam permitidas pela mecânica clássica. Essa penetração é chamada de *tunelamento*. Esse efeito é usado na MVT (daí o nome) colocando-se a ponta afiada de uma agulha perto da superfície e monitorando a corrente que flui entre a ponta da agulha e a superfície. A corrente flui por tunelamento, ainda que as duas partes do circuito não estejam em contato. A magnitude da corrente, assim como o tunelamento, é muito sensível à distância entre a ponta e a superfície, e variações até mesmo do tamanho de um átomo podem afetá-la.

Para obter uma imagem MVT, a ponta afiada movimenta-se para frente e para trás pela superfície, em uma série de linhas paralelas muito próximas (daí o nome "varredura"). A ponta é extremamente fina e termina em um único átomo (veja o diagrama abaixo). À medida que a ponta se movimenta sobre a superfície em uma altura constante, o tunelamento flui e reflui, e, conseqüentemente, a corrente varia através do circuito. A imagem representa a corrente medida em cada varredura.

Ponta

Corrente de elétrons

Amostra

Ponta de um microscópio de tunelamento sobre uma superfície. Como a ponta está muito próxima da superfície para que outras moléculas interfiram, os equipamentos de MVT podem ser usados em gases ou, até mesmo, em líquidos.

Uma variante é manter a corrente em um nível constante e variar a altura da agulha sobre a superfície, monitorando sua altura. Esse grau de controle da altura pode ser alcançado usando-se uma propriedade especial do suporte no qual a ponta está presa: uma substância *piezoelétrica* muda suas dimensões de acordo com a diferença de potencial elétrico nela aplicado. Assim, a medida da voltagem que deve ser aplicada ao suporte piezoelétrico, para manter constante a corrente que passa através da ponta, permite inferir a altura da ponta e registrar os resultados em um gráfico na tela de um computador.

Outra variante é a *microscopia de força atômica* (MFA), na qual um feixe de luz ligado a uma ponta aguda varre a superfície. O átomo que está na ponta experimenta uma força que o puxa para a superfície ou o empurra para longe dos átomos da superfície. Os desvios do feixe seguem a forma da superfície e são monitorados usando-se a luz de um *laser*.

As imagens aqui apresentadas são geradas por computadores. Elas não são fotografias, no sentido usual do termo. No entanto, abriram nossos olhos para a aparência das superfícies de maneira extraordinária.

Camada A

Camada B

FIGURA 5.19 Uma estrutura em empacotamento compacto pode ser construída em etapas. A primeira camada (A) é colocada com a mínima perda de espaço, e a segunda camada (B) fica nos buracos – depressões – entre as esferas da primeira camada. Cada esfera toca seis outras esferas em sua camada e ainda outras seis, três na camada vizinha superior e três na inferior.

Para ver como empilhar esferas idênticas para formar uma estrutura compacta, observe a Fig. 5.19. Na primeira camada (A), cada esfera fica no centro de um hexágono formado por outras esferas. As esferas da segunda camada (superior) (B) encontram-se nas depressões da primeira camada. A terceira camada de esferas fica nas depressões da segunda camada, e o padrão repete-se a cada camada.

A terceira camada de esferas pode ser adicionada de duas maneiras. No primeiro arranjo, as esferas ficam nas depressões que estão diretamente sobre as esferas da primeira camada (Fig. 5.20). Nesse arranjo, a terceira camada duplica a camada A, a próxima camada duplica a camada B, e assim por diante. Esse processo resulta em um padrão ABABAB... de camadas, chamado de **estrutura hexagonal de empacotamento compacto** (hcp). O padrão hexagonal do arranjo de átomos pode ser visto na Fig. 5.21. O magnésio e o zinco são exemplos de metais que cristalizam nesse arranjo. Como se pode ver na Fig. 5.21, cada esfera tem três vizinhos mais próximos no plano inferior, seis no mesmo plano e três no plano superior, totalizando doze ao todo. Descreve-se esse arranjo dizendo que o **número de coordenação** do sólido, isto é, o número de vizinhos mais próximos de cada átomo, é 12. É impossível empacotar esferas idênticas com número de coordenação superior a 12.

No segundo arranjo, as esferas da terceira camada encontram-se nas depressões da segunda camada, que não estão diretamente sobre os átomos da primeira camada (Fig. 5.22). Se chamarmos essa terceira camada de C, a estrutura resultante tem um padrão ABCABC. . . de camadas para dar uma **estrutura cúbica de empacotamento compacto** (ccp). O nome vem do fato de que os átomos formam um padrão cúbico quando vistos de determinado ângulo (Fig. 5.23). O número de coordenação também é 12: cada esfera tem três vizinhos mais próximos na camada inferior, seis na mesma camada e três na camada superior. O alumínio, o cobre, a prata e o ouro são exemplos de metais que cristalizam dessa forma.

Mesmo em uma estrutura de empacotamento compacto, as esferas rígidas não preenchem todo o espaço no cristal. Os espaços vazios entre os átomos são chamados de "buracos". Para avaliar que fração do espaço é ocupado, é preciso calcular a fração do volume total ocupado pelas esferas.

Camadas: A B A

FIGURA 5.20 Quando a terceira camada de esferas fica diretamente acima dos átomos da primeira camada, dá origem a uma estrutura ABABAB . . .

FIGURA 5.21 Este fragmento da estrutura formada segundo a Fig. 5.20 mostra a simetria hexagonal do arranjo – e a origem do nome "empacotamento hexagonal compacto".

COMO FAZEMOS ISSO?

Para calcular a fração do espaço ocupado em uma estrutura de empacotamento compacto, examinaremos uma estrutura ccp. O comprimento da diagonal da face do cubo mostrado na Figura 5.24 (parte inferior) é $4r$, em que r é o raio de cada esfera. Pelo teorema de Pitágoras, sabemos que o comprimento da aresta da face, a, está relacionado à diagonal por $a^2 + a^2 = (4r)^2$, logo, $a = 8^{1/2}r$. O volume do cubo é, então, $a^3 = 8^{3/2}r^3$. Se olharmos o diagrama com atenção, veremos que existem oito esferas nos vértices, porém somente $\frac{1}{8}$ de cada esfera está dentro do cubo; logo, essas esferas contribuem $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ esfera para o cubo. Existe metade de uma esfera em cada uma das seis faces; logo, essas esferas contribuem $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ esferas para o cubo, o que dá um total de 4 esferas dentro do cubo. O volume de cada esfera é $\frac{4}{3}\pi r^3$; logo, o volume total de esferas dentro do cubo é $4 \times \frac{4}{3}\pi r^3$. A relação entre esse volume ocupado e o volume total do cubo é, portanto,

$$\frac{\text{Volume total das esferas}}{\text{Volume total do cubo}} = \frac{(16/3)\pi r^3}{8^{3/2}r^3} = \frac{16\pi}{3 \times 8^{3/2}} = 0{,}74$$

Camadas: C B A

FIGURA 5.22 Em um esquema alternativo ao da Fig. 5.20, as esferas da terceira camada podem ficar acima das depressões da segunda camada, que estão acima das depressões da primeira camada, resultando em um arranjo de camadas ABCABC . . .

FIGURA 5.23 Fragmento da estrutura, construída segundo a Fig. 5.22. Este fragmento mostra a origem dos nomes "empacotamento cúbico compacto" ou "cúbico de face centrada" para este arranjo. As camadas A, B e C podem ser vistas segundo as diagonais das faces do cubo e são indicadas pelas cores diferentes dos átomos.

Mostramos que 74% do espaço do cristal é ocupado por esferas e que 26% corresponde ao espaço vazio. A estrutura hcp tem o mesmo número de coordenação, 12, e deve ter a mesma fração de espaço ocupado.

Os buracos das estruturas de empacotamento compacto podem ser preenchidos com átomos menores para formar ligas (as ligas são descritas com mais detalhes na Seção 5.15). Se uma depressão entre três átomos for diretamente coberta por outro átomo, obtém-se um **buraco tetraédrico**, porque ele é formado por quatro átomos nos vértices de um tetraedro regular (Fig. 5.25a). Existem dois buracos tetraédricos por átomo em um retículo de empacotamento compacto. Quando uma depressão em uma camada coincide com uma depressão na camada adjacente, obtém-se um **buraco octaédrico**, porque ele é formado por seis átomos nos vértices de um octaedro regular. Existe um buraco octaédrico para cada átomo em um retículo. Note que, como os buracos são formados por duas camadas adjacentes, e como as camadas de empacotamento compacto vizinhas são idênticas em hcp e ccp, o número de buracos é o mesmo em ambas as estruturas.

Um metal que adota uma estrutura compacta utilizará o empacotamento que tiver a menor energia, o que, por sua vez, depende de detalhes da estrutura eletrônica. Na verdade, alguns elementos alcançam uma energia menor adotando um arranjo totalmente diferente, como veremos na próxima seção.

O teorema de Pitágoras estabelece que o quadrado da hipotenusa de um triângulo retângulo é igual à soma dos quadrados dos catetos. Em outras palavras, se a hipotenusa é c e os catetos são a e b, então $a^2 + b^2 = c^2$.

FIGURA 5.24 Relação entre as dimensões de uma célula unitária cúbica de face centrada e o raio das esferas, r. As esferas estão em contato ao longo da diagonal da face. A figura mostra quatro células unitárias.

Muitos metais têm estruturas com empacotamento compacto, com os átomos empilhados em um arranjo hexagonal ou cúbico. Os átomos em empacotamento compacto têm número de coordenação 12.

5.10 Células Unitárias

Não é necessário desenhar a estrutura completa do cristal cada vez que queremos descrever a estrutura de um sólido. Podemos, em vez disso, focalizar a atenção em uma pequena região do cristal, representativa do cristal completo. A pequena unidade ilustrada na Fig. 5.23 é um exemplo de **célula unitária**, a menor unidade que, quando empilhada repetidamente sem lacunas, pode reproduzir o cristal inteiro (Fig. 5.26). Uma célula unitária cúbica de empacotamento compacto como a ilustrada na Fig. 5.26 tem um átomo no centro de cada face. Por essa razão, ela é também chamada de **estrutura cúbica de face centrada** (fcc). Em uma **estrutura cúbica de corpo centrado** (bcc), um átomo isolado fica no centro de um cubo formado por outros oito átomos (Fig. 5.27). Essa estrutura não é de empacotamento compacto, e metais que têm estrutura cúbica de corpo centrado podem, com freqüência, ser forçados, sob pressão, a uma forma compacta. Ferro, sódio e potássio são exemplos de metais que cristalizam em retículos bcc. A **estrutura cúbica primitiva** tem um átomo em cada vértice de um cubo (Fig. 5.28). Essa estrutura é conhecida somente para um elemento, o polônio: as forças covalentes são tão fortes nesse metalóide que superam a tendência ao empacotamento compacto característico das ligações metálicas. As células unitárias são desenhadas representando-se cada átomo por um ponto, que marca a localização do centro do átomo (Fig. 5.29).

Todas as estruturas cristalinas podem ser expressas em termos de 14 padrões básicos. Quando empilhamos um grande número desses tipos básicos de células unitárias, conseguimos um dos 14 **retículos de Bravais** possíveis (Fig. 5.30). Podemos começar a entender por que o número de tipos de células unitárias é limitado observando que formas pentagonais regulares estão ausentes dos retículos de Bravais: os pentágonos regulares não podem cobrir o espaço sem deixar lacunas (Fig. 5.31). Pela mesma razão, a forma do heptágono regular (sete lados) e formas poligonais superiores também não podem ser empilhadas para cobrir todo o espaço e, portanto, elas não aparecem nos retículos de Bravais.

FIGURA 5.26 O cristal completo é construído a partir de um único tipo de célula unitária, pelo empilhamento sem vãos das células.

(a) Buraco tetraédrico

(b) Buraco octaédrico

FIGURA 5.25 Localização dos buracos (a) tetraédricos e (b) octaédricos. Note que, como os dois tipos de buraco são definidos por duas camadas compactas vizinhas, eles são igualmente abundantes nas duas estruturas, hcp e ccp.

FIGURA 5.27 Estrutura cúbica de corpo centrado (bcc). O empacotamento desta estrutura não é tão compacto como as outras que mostramos. Ela é menos comum entre os metais do que as estruturas compactas. Algumas estruturas iônicas baseiam-se neste modelo.

FIGURA 5.28 A célula unitária cúbica primitiva tem um átomo em cada vértice. Ela é raramente encontrada nos metais.

FIGURA 5.29 Células unitárias das estruturas (a) ccp (ou fcc) e (b) bcc, nas quais a localização dos centros das esferas é dada por pontos.

FIGURA 5.30 Os 14 retículos de Bravais. P significa primitiva; I, corpo centrado; F, faces centradas; C, com um ponto reticular em duas faces opostas; e R, romboédrico (um romboedro é um paralelepípedo oblíquo de lados iguais).

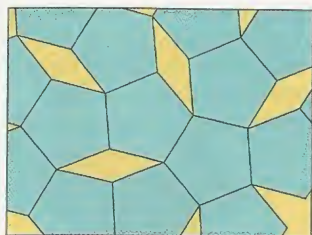



FIGURA 5.31 Uma superfície plana não pode ser coberta por pentágonos regulares sem deixar buracos. O mesmo é válido para os heptágonos regulares.

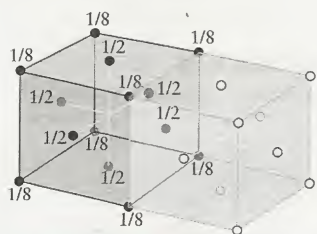



FIGURA 5.32 Cálculo do número de átomos na célula cúbica de faces centradas. Só uma das células vizinhas é mostrada.

13

Conta-se o número de átomos em uma célula unitária verificando-se como estão partilhados com as células vizinhas. Por exemplo, um átomo no centro de uma célula pertence inteiramente a essa célula, mas um que está em uma face é partilhado por duas células e conta como a metade de um átomo. Como vimos, no caso de uma estrutura fcc, os oito átomos dos vértices contribuem com $8 \times \frac{1}{8} = 1$ átomo para a célula. Os seis átomos no centro das faces contribuem com $6 \times \frac{1}{2} = 3$ átomos (Fig. 5.32). O número total de átomos de uma célula unitária fcc é portanto $1 + 3 = 4$, e a massa da célula unitária é quatro vezes a massa de um átomo. No caso de uma célula unitária bcc (como a da fig. 5.29b), conta-se 1 para o átomo que está no centro, e $\frac{1}{8}$ para cada um dos oito átomos que estão nos vértices, um total de $1 + \left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 2$.

TESTE 5.4A Quantos átomos existem em uma célula cúbica primitiva (veja a Fig. 5.28)?

[*Resposta*: 1]

TESTE 5.4B Quantos átomos existem na estrutura formada por células unitárias iguais às mostradas em (13), que tem um átomo em cada vértice, dois em faces opostas e dois dentro da célula, em uma diagonal?

A melhor maneira de determinar o tipo de célula unitária adotada por um metal é a difração de raios X, que dá uma figura de difração característica para cada tipo de célula unitária (veja Técnica Principal 3). Um procedimento simples, entretanto, pode ser usado para distinguir entre estruturas de empacotamento compacto e outras estruturas, que é medir a densidade do metal. As densidades das células unitárias possíveis são calculadas e comparadas com os

resultados experimentais para determinar que estrutura explica a densidade observada. Como a densidade é uma propriedade intensiva (Seção A), ela é a mesma para a celúla unitária e para o corpo do sólido. Os arranjos hexagonal e cúbico de empacotamento compacto não podem ser distinguidos dessa maneira, porque eles têm o mesmo número de coordenação e, portanto, as mesmas densidades (para o mesmo elemento).

EXEMPLO 5.3 Dedução da estrutura de um metal a partir de sua densidade

A densidade do cobre é 8,93 g·cm^{-3} e o seu raio atômico é 128 pm. É mais provável que o metal seja (a) cúbico de empacotamento compacto ou (b) cúbico de corpo centrado?

ESTRATÉGIA Nós calculamos a densidade do metal imaginando inicialmente que a estrutura é ccp e depois que ela é bcc. A estrutura que tiver a densidade mais próxima do valor experimental será, provavelmente, a estrutura real. A massa de cada átomo é igual à massa molar do elemento dividida pela constante de Avogadro. O volume de uma célula unitária cúbica é o cubo do comprimento de um de seus lados. Esse comprimento é obtido a partir do raio do átomo do metal, o teorema de Pitágoras e a geometria da célula.

SOLUÇÃO (a) Vimos na Seção 5.9 que o comprimento, a, do lado de uma célula unitária fcc composta por esferas de raio r é $a = 8^{1/2}r$. O volume da célula unitária é a^3 (Figura 5.33a). Como existem quatro átomos na célula, a massa, m, de uma célula unitária é quatro vezes a massa de um átomo (M/N_A). A densidade, d, é, portanto

$$d = \frac{m}{a^3} = \frac{4M/N_A}{(8^{1/2}r)^3} = \frac{4M}{8^{3/2}N_Ar^3}$$

O raio de 128 pm corresponde a $1{,}28 \times 10^{-8}$ cm e a massa molar do cobre (obtida na Tabela Periódica da contracapa anterior) é 63,55 g·mol^{-1}. A densidade predita é, portanto,

$$\text{De } d = \frac{4M}{8^{3/2}N_Ar^3}, \qquad d = \frac{4 \times (63{,}55\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}{8^{3/2} \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (1{,}28 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3}$$
$$= 8{,}90\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

(b) Para calcular a densidade de uma célula unitária bcc, assumimos que o comprimento da diagonal da face de uma célula é f, e que o comprimento da diagonal do corpo da célula é b. Então, da Figura 5.33b e do teorema de Pitágoras,

$$a^2 + f^2 = b^2 = (4r)^2$$

O teorema de Pitágoras diz também que $f^2 = 2a^2$, logo,

$$a^2 + f^2 = a^2 + a^2 + a^2 = 3a^2$$

Segue-se que $3a^2 = (4r)^2$ e, portanto, que $a = 4r/3^{1/2}$. Cada célula unitária contém $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ esferas; logo, a massa total de uma célula unitária cúbica de corpo centrado é $2M/N_A$. Portanto,

$$d = \frac{m}{a^3} = \frac{2M/N_A}{(4r/3^{1/2})^3} = \frac{3^{3/2}M}{32N_Ar^3}$$

Quando inserimos os valores numéricos, temos

$$d = \frac{3^{3/2}M}{32N_Ar^3}, \quad d = \frac{3^{3/2} \times (63{,}55\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}{32 \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (1{,}28 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3}$$
$$= 8{,}17\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

O valor está mais longe de 8,93 g·cm^{-3}, o valor experimental, do que o obtido para a estrutura de empacotamento compacto, 8,90 g·cm^{-3}. Pode-se concluir, então, que o cobre tem uma estrutura de empacotamento compacto.

TESTE 5.5A O raio atômico da prata é 144 pm e, sua densidade, 10,5 g·cm^{-3}. A estrutura é de empacotamento compacto ou cúbica de corpo centrado?

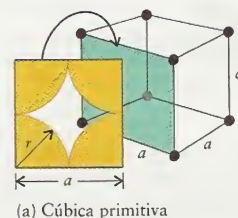
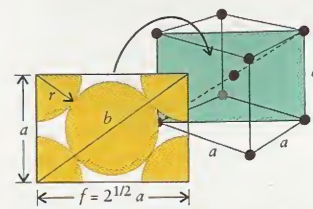
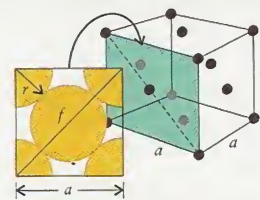
[*Resposta*: Cúbica de empacotamento compacto]

(a) Cúbica primitiva

(b) Cúbica de corpo centrado

(c) Cúbica de face centrada (ccp)

FIGURA 5.33 Geometrias de três células unitárias cúbicas, mostrando a relação entre as dimensões de cada célula e o raio de uma esfera, r, que representa o átomo ou íon. O lado de uma célula é a, a diagonal do corpo da célula é b, e a diagonal da face é f.

TESTE 5.5B O raio atômico do ferro é 124 pm e sua densidade, 7,87 $g \cdot cm^{-3}$. Essa densidade é consistente com a estrutura de empacotamento compacto ou com a estrutura cúbica de corpo centrado?

Todas as estruturas cristalinas são derivadas dos 14 retículos de Bravais. Os átomos de uma célula unitária são contados determinando-se a fração de cada átomo que está dentro da célula.

5.11 Estruturas Iônicas

Como vimos, os metais formados por elementos podem ser modelados por esferas de mesmo raio. Para modelar os sólidos iônicos, entretanto, é necessário empacotar esferas de raios diferentes e cargas opostas. O modelo do cloreto de sódio, por exemplo, é uma pilha de esferas de carga positiva e raio 102 pm, representando os íons Na^+, e de esferas de carga negativa e raio 181 pm, representando os íons Cl^-. Como o cristal é eletricamente neutro, cada célula unitária deve refletir a estequiometria do composto e ser, também, eletricamente neutra.

Como os ânions são normalmente maiores do que os cátions, a estrutura de um sólido iônico pode ser relacionada a uma estrutura de empacotamento compacto. Podemos imaginar os ânions, que são grandes, formando uma versão ligeiramente expandida de uma estrutura de empacotamento compacto, e os cátions, que são menores, ocupando alguns dos buracos aumentados do retículo expandido. Um buraco tetraédrico ligeiramente aumentado é relativamente pequeno e só pode acomodar cátions pequenos. Os buracos octaédricos são maiores e podem acomodar cátions maiores.

Será que você pode identificar as células unitárias em um arranjo estendido de um cristal de cloreto de sódio?

A **estrutura de sal de rocha** é uma estrutura iônica comum, cujo nome é devido à forma mineral do cloreto de sódio. Nela, os íons Cl^- ficam nos vértices e nos centros das faces de um cubo, formando um cubo de face centrada (Fig. 5.34). Esse arranjo é semelhante a um arranjo ccp expandido: a expansão mantém os ânions fora do contato uns com os outros e reduz a repulsão, abrindo buracos suficientemente grandes para acomodar os íons Na^+. Esses íons ocupam os buracos octaédricos entre os íons Cl^-. Existe um buraco octaédrico para cada ânion no arranjo de empacotamento compacto; logo, todos os buracos octaédricos estão ocupados. Se analisarmos cuidadosamente a ilustração, poderemos ver que cada cátion está cercado por seis ânions e que cada ânion está cercado por seis cátions. O modelo se repete continuamente e cada íon é cercado por seis outros íons de carga oposta (Fig. 5.35). O cristal do cloreto de sódio é um arranjo tridimensional de um número muito grande desses pequenos cubos.

O "número de coordenação" de um sólido iônico é o número de íons de carga *oposta* que circundam imediatamente um determinado íon. Na estrutura de sal de rocha, os números de coordenação dos cátions e ânions são ambos 6, e a estrutura, no geral, é descrita como tendo *coordenação (6,6)*. Nessa notação, o primeiro número é o número de coordenação do cátion e, o segundo, o do ânion. A estrutura de sal de rocha é encontrada em muitos outros minerais com íons de carga igual, como KBr, RbI, MgO, CaO e AgCl. Ele é muito comum sempre que os cátions e ânions têm raios muito diferentes, caso em que os cátions podem ocupar os buracos octaédricos de um arranjo de ânions cúbico de face centrada. A **razão radial**, ρ (rô), é definida como

$$\text{Razão entre os raios} = \frac{\text{raio do íon menor}}{\text{raio do íon maior}} \quad \text{ou} \quad \rho = \frac{r_{menor}}{r_{maior}} \qquad (8)^*$$

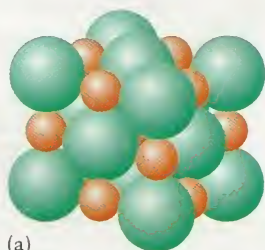
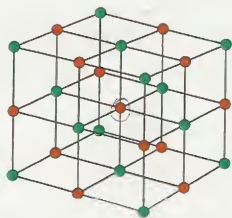
e é uma indicação do tipo de estrutura a esperar. Embora existam muitas exceções, uma estrutura de sal de rocha pode ser esperada quando a razão entre os raios dos íons está entre 0,4 e 0,7. No caso do cloreto de sódio,

(a)

(b)

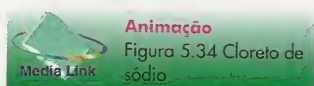
FIGURA 5.34 Arranjo dos íons na estrutura do sal de rocha. (a) Célula unitária mostrando o empacotamento dos íons e (b) Representação da estrutura por pontos que identificam os centros dos íons.

Animação
Figura 5.34 Cloreto de sódio
Media Link

FIGURA 5.35 Bilhões de células unitárias são empilhadas para criar as faces lisas do cristal de cloreto de sódio, vistas nesta micrografia. A primeira expansão mostra algumas células unitárias de um lado do cristal. A segunda identifica os íons. A terceira (à direita, em baixo) mostra a coordenação de um ânion com os seis cátions vizinhos.

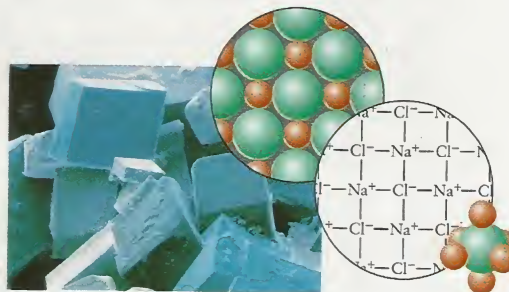



FIGURA 5.36 Estrutura do cloreto de césio: (a) célula unitária e (b) localização do centro dos íons. A esfera rosa é um cátion e as verdes são ânions.

(a)

(b)

$$\rho = \frac{\overbrace{102 \text{ pm}}^{\text{raio de Na}^+}}{\underbrace{181 \text{ pm}}_{\text{raio de Cl}^-}} = 0{,}564$$

que é coerente com a estrutura do sal de rocha.

Quando os raios dos cátions e dos ânions são semelhantes e $\rho > 0{,}7$, um número maior de ânions pode se ajustar em redor de cada cátion, o que reduz a energia potencial dos íons da estrutura. Os íons podem, então, adotar a **estrutura do cloreto de césio**, da qual o cloreto de césio, CsCl, é o modelo típico (Fig. 5.36). O raio do íon Cs^+ é 170 pm e o do íon Cl^- é 181 pm, o que dá a razão radial 0,939, isto é, os dois íons têm quase o mesmo tamanho. Nessa estrutura, os ânions formam um arranjo cúbico primitivo expandido, com um íon Cl^- nos oito vértices de cada célula unitária cúbica. Existe um grande buraco "cúbico" no centro da célula e o íon Cs^+ se encaixa nele. É equivalente considerar que cada íon Cl^- esteja no centro de uma célula unitária cúbica, com um íon Cs^+ nos oito vértices. Em outras palavra, pode-se imaginar o cristal como construído por dois retículos cúbicos primitivos que se interpenetram (Fig. 5.37). O número de coordenação de cada tipo de íon é 8 e a estrutura, como um todo, tem *coordenação (8,8)*. A estrutura do cloreto de césio é muito menos comum do que a estrutura de sal de rocha, mas ela também é encontrada no CsI.

TESTE 5.6A Quantos íons Na^+ existem na célula unitária de NaCl? Localize-os.
[*Resposta*: 4, 1 como átomo central e $\frac{1}{4} \times 12$ (1 em cada uma das 12 arestas)]

TESTE 5.6B Quantos íons Cl^- existem na célula unitária de CsCl?

Como será que as células unitárias do cloreto de césio constroem o cristal?

Quando a razão radial de um composto iônico é menor do que 0,4, os buracos tetraédricos podem ser preenchidos. Um exemplo desse tipo de estrutura é a **estrutura blenda de zinco**. (ou estrutura esfalerita), denominada segundo uma das formas do mineral ZnS (Fig. 5.38). Essa estrutura baseia-se em um retículo cúbico de empacotamento compacto expandido para os ânions, com os cátions ocupando metade dos buracos tetraédricos. Cada íon Zn^{2+} está cercado por quatro íons S^{2-} e cada íon S^{2-}, por quatro íons Zn^{2+}; portanto, a estrutura blenda de zinco tem *coordenação (4,4)*.

Ao discutir as estruturas de sólidos iônicos, tratamos os íons usualmente como esferas, com os raios apropriados, que são empilhadas no arranjo de menor energia total. Entretanto, o arranjo simples de esferas empacotadas pode colapsar se a ligação não for puramente iônica. Nos casos em que a ligação tem caráter covalente apreciável, os íons ficarão em posições específicas, um em volta do outro. Um exemplo é o arseneto de níquel, NiAs. Nesse sólido, os cátions Ni^{3+}, que são pequenos, polarizam os íons As^{3-}, que são grandes, e as ligações têm algum caráter covalente. O empacotamento dos íons é bem diferente do modelo de empacotamento de esferas, puramente iônico (Fig. 5.39).

Os íons se empacotam na estrutura cristalina regular que corresponde à energia mais baixa. A estrutura adotada depende da razão radial entre cátion e ânion. O caráter covalente de uma ligação iônica restringe as direções das ligações.

FIGURA 5.37 A repetição das células unitárias de cloreto de césio recria o cristal inteiro. Esta vista é de um lado do cristal e mostra seis células unitárias.

Media Link
Animação
Figura 5.37 Cloreto de césio

S^{2-}
Zn^{2+}

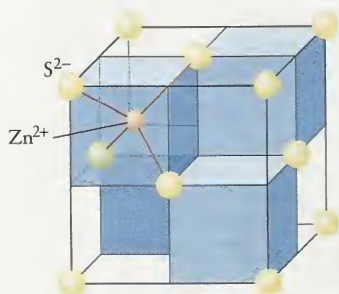



FIGURA 5.38 Estrutura blenda de zinco (esfarelita). Os quatro íons zinco (em rosa) formam um tetraedro dentro da célula unitária cúbica composta de íons sulfeto (em amarelo). Os íons zinco ocupam metade dos buracos tetraédricos entre os íons sulfeto. O destaque mostra que cada íon zinco está rodeado de quatro íons sulfeto e que cada íon sulfeto está rodeado por quatro íons zinco.

As
Ni

FIGURA 5.39 Estrutura do arseneto de níquel. Estruturas atípicas, como esta, são freqüentemente encontradas quando o caráter covalente da ligação é importante e os íons têm que ocupar posições específicas, uns em relação aos outros, para maximizar as ligações.

5.12 Sólidos Moleculares

As propriedades físicas dos sólidos moleculares dependem das energias das forças intermoleculares. Os sólidos moleculares amorfos podem ser macios, como a graxa de parafina, que é uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa. As moléculas se juntam de forma desordenada e as forças entre elas são tão fracas que elas mudam facilmente de lugar. Muitos outros sólidos moleculares têm estrutura cristalina e forças intermoleculares fortes que os tornam rígidos e quebradiços. Por exemplo, as moléculas de sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ficam juntas devido às ligações hidrogênio que ocorrem entre seus muitos grupos —OH. A ligação hidrogênio entre as moléculas de sacarose é tão forte que, antes de atingir o ponto de fusão (em 184°C) as moléculas já começaram a se decompor. A mistura parcialmente decomposta de produtos, chamada de caramelo, é usada para acrescentar sabor e cor aos alimentos. Alguns sólidos moleculares são muito resistentes. O "polietileno de densidade ultraelevada" é formado por cadeias longas de hidrocarbonetos, em um arranjo muito denso semelhante a cilindros em empacotamento compacto. O material resultante é tão liso e resistente que é usado para fazer vestimentas à prova de balas e juntas de reposição para uso ortopédico.

Será que todas as ligações hidrogênio do gelo quebram-se quando ele derrete?

Como as moléculas têm formas muito variadas, elas se empilham de muitas maneiras diferentes. No gelo, por exemplo, cada átomo O é cercado por quatro átomos H em um arranjo tetraédrico. Dois desses átomos H estão ligados ao átomo O por ligações σ. Os outros dois pertencem às moléculas H_2O vizinhas e estão em ligação hidrogênio com o átomo O. Como resultado, a estrutura do gelo é uma rede aberta de moléculas de H_2O mantidas por ligações hidrogênio (Fig. 5.40). Algumas das ligações hidrogênio quebram-se quando o gelo derrete e, à medida que o arranjo ordenado entra em colapso, as moléculas se empacotam de maneira menos uniforme, porém mais compacta (Fig. 5.41). A abertura da rede do gelo em comparação com a estrutura do líquido explica por que ele tem densidade mais baixa que a água líquida (0,92 e 1,00 $g \cdot cm^{-3}$, respectivamente, em 0°C). O benzeno sólido e o dióxido de carbono sólido, por outro lado, têm densidades superiores às de seus líquidos. As moléculas são mantidas no lugar por forças de London muito menos direcionais do que as ligações hidrogênio e, por isso, elas podem se empacotar melhor no sólido do que no líquido (Fig. 5.42).

FIGURA 5.41 Variação da densidade da água e do tetracloro-metano com a temperatura. Note que o gelo é menos compacto do que a água líquida no ponto de congelamento, e que a água tem sua densidade máxima em 4°C.

Animação
Figura 5.41 Fusão do gelo
Media Link

Os sólidos moleculares normalmente são menos duros do que os sólidos iônicos e fundem-se em temperaturas mais baixas.

5.13 Sólidos Reticulares

Enquanto os sólidos moleculares são formados por moléculas mantidas juntas por forças intermoleculares relativamente fracas, os átomos em sólidos reticulares são mantidos por ligações covalentes fortes, que formam uma rede que se estende por todo o cristal. As ligações covalentes fazem com que os sólidos reticulares sejam materiais rígidos muito duros, com pontos de ebulição e fusão elevados.

O diamante e a grafita são sólidos cujas redes são formadas por elementos. Essas duas formas de carbono são **alótropos**, isto é, são formadas pelo mesmo elemento e diferem na forma de ligação dos átomos. No diamante, os átomos C estão ligados por covalência a quatro vizinhos

O que você veria, se pudesse viajar pelo interior de um cristal de gelo?

Animação
Figura 5.40 Gelo
Media Link

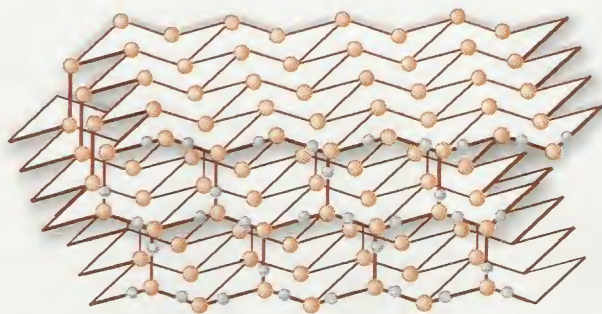



FIGURA 5.40 O gelo é formado por moléculas de água unidas por ligações hidrogênio, em uma estrutura relativamente aberta. Cada átomo O é rodeado por quatro átomos de hidrogênio em um arranjo tetraédrico, dois dos quais interagindo por ligações σ e dois por ligações hidrogênio. Para mostrar a estrutura com mais clareza, somente os átomos de hidrogênio que estão na camada próxima foram adicionados.

por ligações σ híbridas sp^3 (Fig. 5.43). O esqueleto tetraédrico estende-se por todo o sólido, como a estrutura de aço de um prédio muito grande. Essa estrutura explica a dureza excepcional do sólido. O diamante é tão duro que é usado para proteger brocas de perfuração e como abrasivo de longa duração. Como o diamante é, também, um dos melhores condutores de calor, filmes finos do material são usados como base de circuitos integrados que não podem superaquecer. A vibração vigorosa de um átomo em uma parte quente do cristal é transmitida rapidamente para as partes mais frias e distantes através das ligações covalentes, um efeito semelhante a bater uma porta em um prédio com estrutura de aço.

A grafita, o componente mais importante da "mina" dos lápis, é um sólido negro, lustroso e condutor elétrico, que vaporiza em 3.700°C. Ele é formado por folhas planas de átomos de carbono hibridados sp^2 ligados por covalência em hexágonos, lembrando as telas de arame de cercas de galinheiros (Fig. 5.44). Existem, também, ligações fracas entre as folhas. Nas formas comercialmente disponíveis da grafita, existem muitos átomos presos entre as folhas, como impurezas. Essas impurezas enfraquecem as ligações, já fracas, entre as folhas e permitem que as folhas de átomos de carbono deslizem umas sobre as outras. Por isso, em contraste com a dureza dos diamantes, o grafite é macio e, quando impuro, escorregadio. Quando escrevemos com um lápis, a marca que fica no papel é formada por camadas de grafita que foram arrastadas. Os elétrons podem se mover pelas folhas da grafita, mas passam com dificuldade de uma folha para outra. Por isso, a grafita conduz eletricidade melhor na direção paralela às camadas do que na direção perpendicular.

Os **materiais cerâmicos** são, tipicamente, óxidos cristalinos inorgânicos com estrutura reticular e incluem muitos minerais silicatos, como o quartzo (dióxido de silício, que tem a fórmula empírica SiO_2), e supercondutores de altas temperaturas (Quadro 5.2). Os materiais cerâmicos têm alta resistência e estabilidade, porque ligações covalentes devem ser quebradas para deformar o cristal. Como resultado, os materiais cerâmicos sob tensão física tendem a se despedaçar em vez de curvar-se. A Seção 14.22 contém mais informações sobre as propriedades dos materiais cerâmicos.

Os sólidos reticulares são tipicamente duros e rígidos, e têm pontos de ebulição e fusão elevados. Os materiais cerâmicos tendem a ser sólidos reticulares.

FIGURA 5.42 Como resultado de sua estrutura aberta, o gelo é menos denso do que a água no estado líquido e flutua nela (à esquerda). O benzeno sólido é mais denso do que o benzeno líquido, e o benzeno congelado afunda no benzeno líquido (à direita).

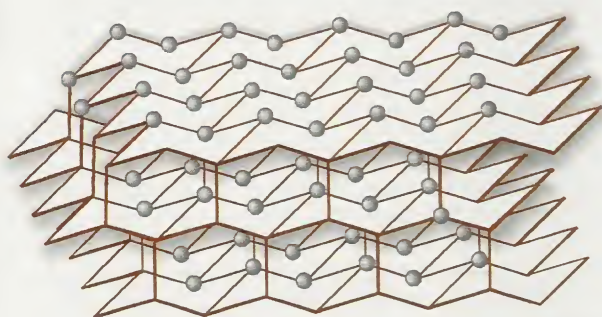
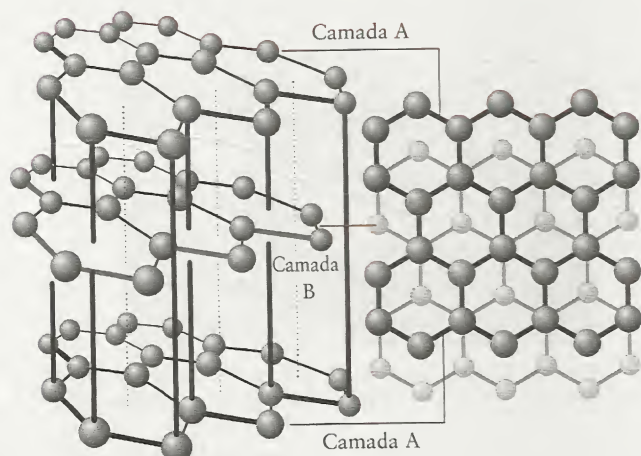



FIGURA 5.43 Estrutura do diamante. Cada esfera representa a localização do centro de um átomo de carbono. Cada átomo forma uma ligação covalente híbrida sp^3 com cada um de seus quatro vizinhos.

Qual seria o aspecto da estrutura do diamante, se usássemos modelos de volume cheio?

Media Link — Animação: Figura 5.43 Diamante

Camada A

Camada B

Camada A

FIGURA 5.44 A grafita é formada por camadas de anéis hexagonais de átomos de carbono hibridados sp^2. A grafita é escorregadia devido à facilidade com que suas camadas podem deslizar umas sobre as outras quando ela está impura e existem átomos entre seus planos.

Qual seria o aspecto da estrutura das camadas de grafita, se usássemos modelos de volume cheio?

Media Link — Animação: Figura 5.44 Grafita

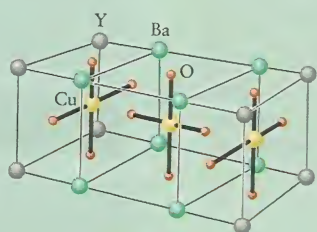
IMPACTO SOBRE OS MATERIAIS

As propriedades dos materiais são conseqüência de suas estruturas em nível molecular. Os metais são os pilares da tecnologia e não é surpreendente que tanto esforço tenha sido empregado no desenvolvimento e compreensão de suas propriedades. Tratamos das propriedades elétricas na Seção 3.14. Aqui, exploramos algumas das outras propriedades físicas, bem como as propriedades dos materiais muito menos rígidos, conhecidos como cristais líquidos.

5.14 Propriedades dos Sólidos

Os sólidos são formas densas da matéria porque seus átomos, íons e moléculas estão em um arranjo regular e compacto. Os metais são, com freqüência, mais densos do que outros tipos de sólidos porque o empacotamento é mais compacto. Os sólidos iônicos têm pontos de fusão mais altos do que os sólidos moleculares, porque as forças interiônicas são muito mais fortes do que as forças intermoleculares. Os sólidos reticulares (como o diamante) têm pontos de fusão muito mais altos, porque eles não se fundem até que as ligações covalentes entre os átomos sejam rompidas. As ligações metálicas são relativamente fortes. Como resultado, a maior parte dos metais têm pontos de fusão elevados e servem como materiais resistentes e fortes para a construção. Todos os metais conduzem eletricidade devido à mobilidade dos elétrons, que mantêm unidos os átomos. Os sólidos iônicos, moleculares e reticulados são, tipicamente, isolantes elétricos ou semicondutores (veja a Seção 3.14), mas existem exceções notáveis (veja o Quadro 5.2). Existe, hoje, um interesse considerável na condutividade elétrica de alguns polímeros orgânicos (veja o Quadro 19.1).

QUADRO 5.2 Fronteiras da Química: Supercondutores de Alta Temperatura*

Três dos maiores problemas que os cientistas e os engenheiros do futuro terão de enfrentar são o provimento de transporte eficiente de energia, a melhoria da capacidade e da qualidade dos sistemas de comunicação e a redução das perdas de força durante a transmissão. Hoje em dia, somente 37% da energia gerada em uma usina de geração de eletricidade chega a nossas casas. A maior parte se perde durante a transmissão. Os cientistas e engenheiros acreditam que esses três problemas possam ser resolvidos com o desenvolvimento de supercondutores de alta temperatura apropriados.

Estrutura de um "supercondutor 123", um material cerâmico de fórmula variável $YBa_2Cu_3O_{6,5-7,0}$. Os números 1, 2 e 3 referem-se ao número subscrito dos três primeiros elementos da fórmula.

A supercondutividade é a perda de toda a resistência elétrica quando a temperatura de uma substância está abaixo de uma certa temperatura de transição característica (T_s). Presume-se que temperaturas baixas são necessárias para reduzir o efeito das vibrações dos átomos no retículo cristalino. A supercondutividade foi observada pela primeira vez em 1911, no mercúrio, para o qual $T_s = 4$ K (o ponto de ebulição do hélio líquido). Com o passar dos anos, muitos outros supercondutores metálicos foram identificados, alguns deles com temperaturas de transição de até 23 K. Esses supercondutores de baixa temperatura, entretanto, precisam ser esfriados com hélio líquido, que é muito caro. Para usar equipamentos supercondutores em grande escala, temperaturas mais altas são necessárias.

Os químicos descobriram que podiam modificar as propriedades condutoras dos sólidos dopando-os, um processo bastante usado para controlar as propriedades dos semicondutores (veja a Seção 3.14). Em 1986, a temperatura recorde, T_s de 35 K, foi observada, surpreendentemente não para um metal, mas para um material cerâmico, um óxido de cobre e lantânio dopado com bário. Então, no início de 1987, um novo T_s recorde de 93 K foi estabelecido com um óxido de cobre-bário-ítrio e uma série de compostos relacionados. Em 1988, mais duas séries de óxidos de bismuto-estrôncio-cálcio-cobre e tálio-bário-cálcio-cobre mostraram temperaturas de transição de 110 e 125 K, respectivamente. Hoje (em 2003), a temperatura de transição mais alta já obtida é 138 K. Essas temperaturas podem ser alcançadas por resfriamento dos materiais com nitrogênio líquido, cujo custo é de somente 0,2% do preço do hélio líquido.

Vinte e cinco quilogramas deste fio supercondutor experimental podem transportar tanta corrente quanto 1.800 kg do cabo mais grosso, mostrado atrás do fio.

O brilho característico dos metais se deve à mobilidade de seus elétrons (Seção 3.14). Uma onda de luz incidente é um campo eletromagnético oscilante. Quando atinge a superfície, o campo elétrico da radiação empurra os elétrons móveis para frente e para trás. Esses elétrons oscilantes emitem luz, que vemos como brilho – essencialmente a reemissão da luz incidente (Fig. 5.45). Os elétrons oscilam em sintonia com a luz incidente e emitem luz com a mesma freqüência. Em outras palavras, a luz vermelha refletida por uma superfície metálica é vermelha e a luz azul é refletida como azul. Isso explica por que a imagem em um espelho – uma cobertura fina de metal sobre vidro – é um retrato fiel do objeto refletido.

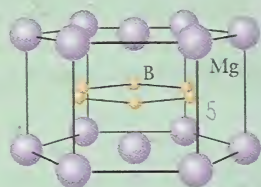
A mobilidade dos elétrons dos metais explica a **maleabilidade**, isto é, a mudança de forma sob pressão, e a **ductilidade**, isto é, a capacidade de se transformar em fios. Como os cátions estão cercados por um "mar" de elétrons, existe muito pouco caráter direcional na ligação. Isso significa que um cátion e seus vizinhos podem trocar de lugar sem muito esforço. A pancada de um martelo pode mudar um número muito grande de cátions de lugar. Os elétrons se ajustam rapidamente, para assegurar que os átomos não sejam ejetados e permaneçam em suas novas posições (Fig. 5.46). Os metais são mais maleáveis do que outros sólidos: quando grupos de átomos mudam de posição, os elétrons os seguem. Os sólidos iônicos são relativamente quebradiços: a interação entre os íons se perde quando um grupo deles se move sob a ação de um golpe do martelo (Seção 2.2).

As diferentes maleabilidades dos metais podem ser atribuídas a suas estruturas cristalinas. A estrutura cristalina de um metal tem, tipicamente, **planos de deslizamento**, isto é, planos de átomos que deslizam sob pressão, uns em relação aos outros. Os planos de deslizamento de

Quase todos os supercondutores de alta temperatura (SCAT) são óxidos duros e frágeis, que têm folhas de cobre e átomos de oxigênio entre camadas de cátions ou de uma combinação de cátions e íons óxido, e são todos derivados, por dopagem, de isolantes que têm a mesma estrutura. Devido à estrutura em camadas, suas propriedades elétricas e magnéticas são fortemente anisotrópicas (Seção 5.16). A corrente elétrica flui facilmente ao longo dos planos das camadas de cobre-oxigênio, mas dificilmente na direção perpendicular. Assim, os materiais devem ser posicionados com os planos de cobre-oxigênio em uma orientação favorável. Por isso, um desafio muito grande no uso de supercondutores para a transmissão de eletricidade é a dificuldade de fabricação de fios elétricos a partir de material cerâmico quebradiço. Uma solução adotada foi depositar o material supercondutor na superfície de um fio ou fita de um metal, como prata ou paládio. O metal é geralmente preparado com uma superfície texturizada que ajuda a alinhar os grãos de cristal na direção desejada.

Uma opção interessante para a transmissão de eletricidade, que está sendo estudada para uso em transformadores, é o supercondutor metálico diboreto de magnésio, MgB_2, que conduz abaixo de 39 K pelo pareamento de elétrons por uma superfície relativamente grande, da ordem de 5 cm. O diboreto de magnésio é tão barato que, mesmo com o custo do resfriamento, ele é menos dispendioso do que os fios de cobre ou os materiais SCAT não-metálicos. Ele usa somente um envoltório de ferro, muito barato, e pode ser usado na fabricação de fios longos e flexíveis. O material não é verdadeiramente um supercondutor de alta temperatura mas, diferentemente de outros supercondutores metálicos, sua temperatura de operação pode ser atingida com unidades refrigerantes que não utilizam hélio líquido.

B

Mg

A célula unitária de MgB_2 tem seis átomos de boro no centro de um arranjo hexagonal de átomos de magnésio. Aparentemente, a supercondutividade é uma conseqüência dos modos vibracionais de alta energia que ocorrem nos planos dos átomos de boro e se estendem a todo o cristal.

COMO VOCÊ PODE CONTRIBUIR?

Como os supercondutores podem criar uma imagem no espelho de um campo magnético em seu interior, eles podem prender campos magnéticos e até levitar objetos (veja a Figura 1.59). Essa possibilidade levou à pesquisa de possibilidades excitantes, como trens que levitam sobre trilhos magnetizados (veja a Fig. 3.42). Entretanto, muitos problemas técnicos permanecem e devem ser resolvidos antes que as promessas da supercondutividade de alta temperatura possam ser cumpridas. Os materiais supercondutores precisam ser fabricados em fios muito longos e flexíveis, capazes de carregar correntes elevadas sem perda excessiva de calor, e que possam reter suas propriedades supercondutoras por muito tempo, sem degradação química ou física. Após a descoberta do transístor em 1947, quase 40 anos se passaram antes da introdução das pastilhas de mais de 1 *megabite* de memória, vitais para os computadores de hoje em dia. Se a história serve como guia, as maravilhas das aplicações dos supercondutores de alta temperatura estão destinadas a se tornar realidade em um futuro próximo e muitas oportunidades de participação no processo de torná-las realidade estarão disponíveis.

Exercícios Relacionados: 5.45, 5.46.

Leitura complementar: P. Edwards, "What, why and when is a metal?" *The New Chemistry*, edited by N. Hall (Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2000), pp. 85–114. B. Schechter, "Engineering superconductivity: No resistance," *Scientific American*, August 2000, pp. 32-33. R. F. Service, "MgB_2 trades performance for a shot at the real world," *Science*, vol. 295, February 1, 2002, pp. 786-788.

*Este quadro é uma adaptação de uma contribuição de C.W. Chu, Texas Center for Superconductivity, University of Houston.

Ondas incidentes
Ondas refletidas
Elétrons oscilantes
(a)
(b)

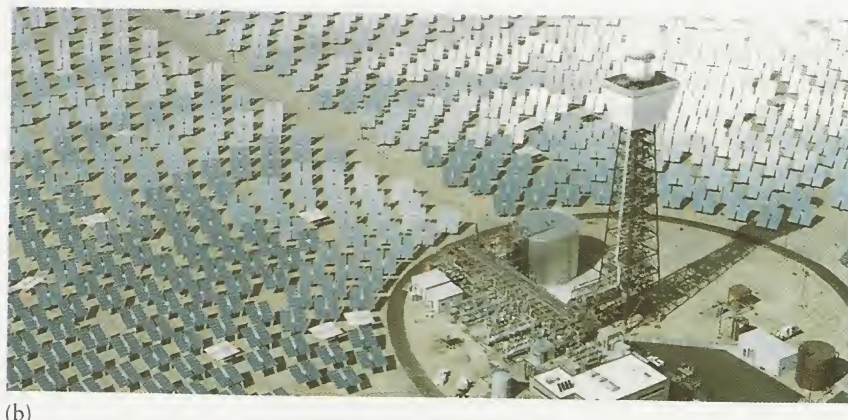
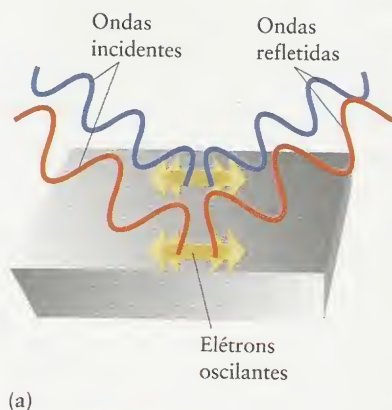
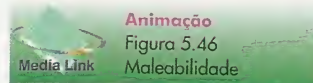



FIGURA 5.45 (a) Quando luz de uma determinada cor atinge a superfície de um metal, os elétrons da superfície oscilam. Esse movimento oscilatório dá origem a uma onda eletromagnética que percebemos como o reflexo da fonte. (b) Os espelhos solares do Sandia National Laboratories, na Califórnia, estão posicionados no melhor ângulo para refletir a luz solar para um coletor que usa a energia incidente para gerar eletricidade.

Como será que os átomos do corpo do metal respondem, quando ele é golpeado com um martelo?

Elétrons móveis
Cátions
(a)
(b)

FIGURA 5.46 (a) Quando os cátions de um metal são deslocados por um golpe de martelo, os elétrons móveis respondem imediatamente e seguem os cátions para suas novas posições. Em conseqüência, o metal é maleável. (b) Esta peça de chumbo foi achatada com um martelo, mas os cristais do composto iônico de cor laranja, o óxido de chumbo(II), se quebraram.

Animação
Figura 5.46
Maleabilidade
Media Link

uma estrutura ccp são os planos de empacotamento compacto e a inspeção cuidadosa da célula unitária mostra que existem oito conjuntos de planos de deslizamento em direções diferentes. Em conseqüência, metais com estruturas cúbicas de empacotamento compacto, como o cobre, são maleáveis. Eles podem ser facilmente curvados, achatados ou modelados em diferentes formas. Uma estrutura hexagonal de empacotamento compacto, ao contrário, tem um só conjunto de planos de deslizamento, e os metais que têm essa estrutura, como o zinco ou o cádmio, tendem a ser relativamente quebradiços.

A mobilidade dos elétrons de valência explica o brilho, a maleabilidade e a ductilidade dos metais.

5.15 Ligas

As ligas são discutidas em mais detalhes adiante, nas Seções 16.13 e 16.14.

As **ligas** são materiais metálicos que são misturas de dois ou mais metais. Elas são usadas com muitas finalidades, como na construção; são essenciais na indústria do transporte e eletrônica. A Tabela 5.5 lista algumas ligas comuns. Nas **ligas homogêneas**, átomos de elementos diferentes se distribuem uniformemente. São exemplos o latão, o bronze e as ligas

TABELA 5.5 Composição de Ligas Típicas

Liga	Composição em percentagem de massa
latão	até 40% de zinco em cobre
bronze	um outro metal que não zinco ou níquel em cobre (bronze para fundição: 10% de Sn e 5% de Pb)
cuproníquel	níquel em cobre (cuproníquel de cunhagem: 25% de Ni)
peltre	6% de antimônio e 1,5% de cobre em estanho
solda	estanho e chumbo
aço inoxidável*	acima de 12% de cromo em ferro

*Para informações mais detalhadas sobre aços, veja as Tabelas 16.2 e 16.6.

FIGURA 5.47 Em uma liga substitucional, as posições de alguns dos átomos de um metal são ocupadas por átomos de outro metal. Os dois elementos devem ter raios atômicos semelhantes.

de cunhagem. As **ligas heterogêneas**, como a solda estanho-chumbo e o amálgama de mercúrio que era usado pelos dentistas, por exemplo, são misturas de fases cristalinas com composições diferentes.

As estruturas das ligas são mais complicadas do que as do metal puro, porque elas são formadas por dois ou mais tipos de átomos de metal com raios diferentes. O problema do empacotamento, agora, é como o de um lojista tentando empilhar juntos laranjas e melões.

Como os raios dos metais dos elementos do bloco *d* são todos semelhantes, seu problema de empilhamento é facilmente resolvido. Eles formam entre si um grande número de ligas, porque um tipo de átomo pode substituir o outro com muito pouca distorção na estrutura do cristal original. Um exemplo é a liga de cobre e zinco usada em moedas de "cobre". Como os átomos de zinco têm quase o mesmo tamanho dos de cobre e têm propriedades eletrônicas semelhantes, eles podem substituir alguns dos átomos de cobre do cristal. Uma liga na qual os átomos de um metal são substituídos por átomos de outro metal é chamada de **liga substitucional** (Fig. 5.47). Os raios atômicos dos elementos que podem formar ligas substitucionais não diferem em mais de 15%. Como existem pequenas diferenças de tamanho e de estrutura eletrônica, os átomos do soluto em uma liga substitucional distorcem a forma do retículo e dificultam o fluxo dos elétrons. Como o retículo está distorcido, o deslizamento de planos de átomos é mais difícil. Portanto, embora uma mistura substitucional tenha condutividade térmica e elétrica mais baixa que o elemento puro, é mais forte e mais dura.

Embora o carbono não seja um metal, é comum considerar o aço uma liga: todos os aços comerciais contêm outros metais, além de ferro e carbono.

O aço é uma liga que contém cerca de 2% ou menos de carbono em ferro. Os átomos de carbono são muito menores do que os átomos de ferro e não podem, portanto, substituí-los no retículo cristalino. Eles são tão pequenos que podem se acomodar nos **interstícios**, ou buracos, do retículo do ferro. O material resultante é chamado de **liga intersticial** (Fig. 5.48). Para dois elementos formarem uma liga intersticial, o raio atômico do elemento que é o soluto deve ser inferior a 60% do raio atômico do elemento hospedeiro. Os átomos intersticiais interferem na condutividade elétrica e no movimento dos átomos que formam o retículo. Esse movimento restrito torna a liga mais dura e mais forte do que o metal hospedeiro puro.

Quantos elementos diferentes você pode identificar nesta animação do aço inoxidável?

Algumas ligas são mais macias do que os metais que a compõem. A presença de átomos de bismuto, que são volumosos, ajuda a amaciar um metal e abaixar seu ponto de fusão, como melões iriam desestabilizar uma pilha de laranjas, porque não se ajustam bem. Uma liga de chumbo, estanho e bismuto de baixo ponto de fusão é usada para controlar os borrifadores de água usados em certos sistemas de extinção de incêndios. O calor do fogo derrete a liga e ativa os borrifadores antes que o fogo possa se espalhar.

As ligas de metais tendem a ser mais resistentes e ter menor condutividade elétrica do que o metal puro. Nas ligas substitucionais, os átomos do metal soluto substituem alguns átomos de um metal de raio atômico semelhante. Nas ligas intersticiais, os átomos do elemento soluto entram nos interstícios do retículo formado por átomos do metal que tem o maior raio atômico.

FIGURA 5.48 Em uma liga intersticial, os átomos de um metal ocupam os buracos entre os átomos do outro metal. Os raios atômicos dos dois elementos têm de ser significativamente diferentes.

Media Link — Animação: Figura 5.48 Aço inoxidável

5.16 Cristais Líquidos

Um tipo de material que transformou os mostradores eletrônicos não é nem um sólido nem um líquido, e sim algo intermediário entre esses dois estados da matéria. Os **cristais líquidos** são substâncias que escoam como líquidos viscosos, mas suas moléculas ficam em um arranjo moderadamente ordenado, semelhante ao de um cristal. Eles são exemplos de uma **mesofase**, isto é, um estado intermediário da matéria com a fluidez de um líquido e um pouco da

ordem molecular de um sólido. Os cristais líquidos estão sendo muito usados na indústria eletrônica, porque respondem bem a mudanças de temperatura e de campo elétrico.

Uma molécula de cristal líquido típica, como o *p*-azóxi-anisol, é longa e tem forma de bastão (14). A forma de bastão faz com que as moléculas se empilhem juntas, como espaguete seco, não-cozido: elas ficam paralelas, mas tem liberdade para escorregar umas sobre as outras ao longo do eixo principal. Devido a essa ordem, os cristais líquidos são anisotrópicos. Os materiais **anisotrópicos** têm propriedades que dependem da direção da medida. A viscosidade dos cristais líquidos é menor na direção paralela às moléculas: é mais fácil para as moléculas em forma de bastão comprido escorregarem ao longo dos eixos principais do que moverem-se nas direções perpendiculares. Os materiais **isotrópicos** têm propriedades que não dependem da direção da medida. Os líquidos comuns são isotrópicos: suas viscosidades são iguais em todas as direções.

14 *p*-Azóxi-anisol

Nemático vem da palavra grega para "tecido"; *esmético* vem da palavra grega para "ensaboado"; *colestérico* está relacionado com a palavra *colesterol*, que vem do termo grego para "bílis sólida".

As três classes de cristais líquidos diferem no arranjo das moléculas. Na **fase nemática**, as moléculas ficam juntas, todas na mesma direção, porém atrasadas umas em relação às outras, como carros em uma estrada muito movimentada de várias faixas (Fig. 5.49). Na **fase esmética**, as moléculas se alinham como soldados em um desfile e formam camadas (Fig. 5.50). As membranas celulares são formadas principalmente de cristais líquidos esméticos. Na **fase colestérica**, as moléculas formam camadas ordenadas, porém as camadas vizinhas têm as moléculas em ângulos diferentes, isto é, o cristal líquido tem um arranjo helicoidal de moléculas (Fig. 5.51).

Os cristais líquidos também podem ser classificados pelo modo de preparação. Os **cristais líquidos termotrópicos** são fabricados pela fusão da fase sólida. A fase cristal líquido, altamente viscosa, existe em um pequeno intervalo de temperatura entre os estados sólido e líquido. Os cristais líquidos termotrópicos tornam-se líquidos isotrópicos ao serem aquecidos acima de uma temperatura característica, porque as moléculas adquirem energia suficiente para vencer as atrações que restringem seus movimentos. O *p*-azóxi-anisol é um cristal líquido termotrópico. Os cristais líquidos termotrópicos são usados em relógios, telas de computador e termômetros. Os **cristais líquidos liotrópicos** são estruturas em camadas que resultam da ação de um solvente sobre um sólido ou um líquido. São exemplos as membranas celulares e as soluções de detergentes e lipídeos (gorduras) em água. Essas moléculas, como por exemplo, o detergente laurilsulfato de sódio, têm longas cadeias apolares de hidrocarbonetos unidas a cabeças polares (15). Quando os lipídeos que formam as membranas celulares são misturados com água, eles formam folhas espontaneamente, nas quais as moléculas estão alinhadas em filas, formando uma camada dupla, com as cabeças polares voltadas para a parte externa de cada lado da folha. Essas camadas formam as membranas protetoras das células dos tecidos vivos (veja a Fig. 8.19).

15 Laurilsulfato de sódio

Os mostradores eletrônicos aproveitam o fato de que a orientação das moléculas nos cristais líquidos muda na presença de um campo elétrico. Em um mostrador de cristais líquidos, as camadas de uma fase nemática são colocadas entre as superfícies de duas placas de vidro ou de

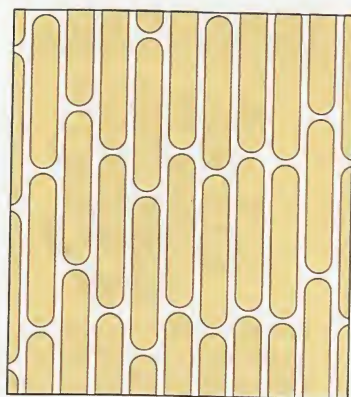



FIGURA 5.49 Representação da fase nemática de um cristal líquido. As moléculas longas ficam paralelas umas às outras.

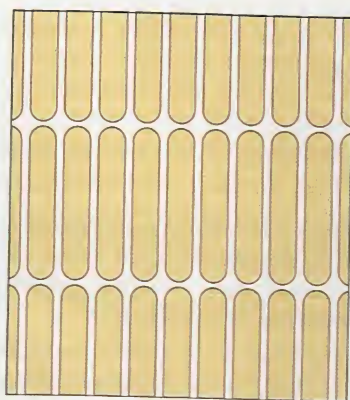



FIGURA 5.50 Fase esmética de um cristal líquido. As moleculas ficam paralelas umas às outras e também formam camadas.

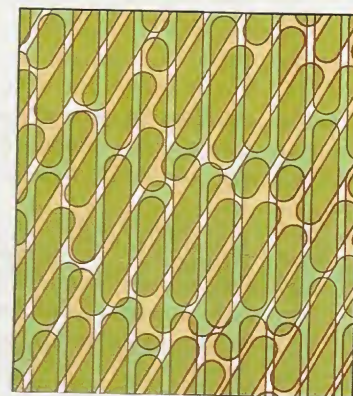



FIGURA 5.51 Fase colestérica de um cristal líquido. Nesta fase, camadas paralelas de moléculas paralelas estão deslocadas umas em relação às outras por um ângulo e formam uma estrutura helicoidal.

plástico. O eixo longo das moléculas de cada camada fica paralelo às placas, mas é orientado de tal maneira que a luz polarizada (veja Seção 16.7) seja transmitida. Quando uma diferença de potencial é aplicada, entretanto, as moléculas se orientam segundo o campo elétrico e tornam-se opacas à luz polarizada, produzindo um ponto escuro na tela. Os cristais líquidos colestéricos também são interessantes, porque a estrutura helicoidal se desenrola ligeiramente quando a temperatura varia. Como a mudança da estrutura helicoidal afeta as propriedades ópticas do cristal líquido, como a cor, essas propriedades mudam com a temperatura. O efeito é utilizado nos termômetros de cristal líquido.

Os cristais líquidos têm um certo grau de ordem, característico dos cristais sólidos, mas podem escoar como líquidos. Eles são mesofases, intermediárias entre sólidos e líquidos, e suas propriedades podem ser modificadas por campos elétricos e por mudanças na temperatura.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Predizer as energias relativas das interações íon-dipolo (Seção 5.2).
- ❑ 2 Explicar como surgem as forças de London e como elas variam com a polarizabilidade de um átomo e com o volume e a forma de uma molécula (Seção 5.4).
- ❑ 3 Predizer a ordem relativa dos pontos de fusão de duas substâncias a partir das energias das forças intermoleculares, (Exemplos 5.1 e 5.2).
- ❑ 4 Identificar moléculas que podem participar de ligações hidrogênio (Teste 5.3).
- ❑ 5 Descrever a estrutura de um líquido e explicar como a viscosidade e a tensão superficial variam com a temperatura e a energia das forças intermoleculares (Seções 5.6 e 5.7).
- ❑ 6 Distinguir sólidos metálicos, sólidos iônicos, sólidos reticulares e sólidos moleculares pelas suas estruturas e propriedades (Seções 5.8 e 5.14).
- ❑ 7 Determinar a fração do espaço ocupado em um dado retículo cristalino (Seção 5.9).
- ❑ 8 Dar o número de coordenação de um átomo ou íon em um dado retículo cristalino (Seção 5.9).
- ❑ 9 Determinar o número de átomos ou íons em uma dada célula unitária (Teste 5.6).
- ❑ 10 Deduzir a estrutura cristalina de um metal a partir de sua densidade (Exemplo 5.3).
- ❑ 11 Descrever a estrutura de um sólido iônico (Seção 5.11).
- ❑ 12 Identificar os diferentes tipos de cristal líquido (Seção 5.16).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com [C] exigem cálculo avançado.

Forças Intermoleculares

5.1 Identifique os tipos de forças intermoleculares que podem agir entre as moléculas das seguintes substâncias: (a) NO_2; (b) N_2H_4; (c) HF; (d) CI_4.

5.2 Identifique os tipos de forças intermoleculares que podem agir entre as moléculas das seguintes substâncias: (a) CH_3OH; (b) *cis*-CHCl=CHCl; (c) *trans*-CHCl=CHCl; (d) Br_2. (Veja as estruturas 5 e 6).

5.3 Para quais das seguintes moléculas as interações dipolo-dipolo são importantes: (a) CH_4; (b) CH_3Cl; (c) CH_2Cl_2; (d) $CHCl_3$; (e) CCl_4?

5.4 Para quais das seguintes moléculas as interações dipolo-dipolo são importantes: (a) O_2; (b) O_3; (c) CO_2; (d) SO_2?

5.5 Coloque os seguintes tipos de interações iônicas e moleculares na ordem crescente de magnitude: (a) íon-dipolo; (b) dipolo induzido-dipolo induzido; (c) dipolo-dipolo na fase gás; (d) íon-íon; (e) dipolo-dipolo na fase sólido.

5.6 Explique por que sólidos iônicos, como o NaCl, têm altos pontos de fusão e, mesmo assim, dissolvem-se rapidamente na água, ao passo que sólidos reticulares, como o diamante, têm pontos de fusão muito altos e não se dissolvem em água.

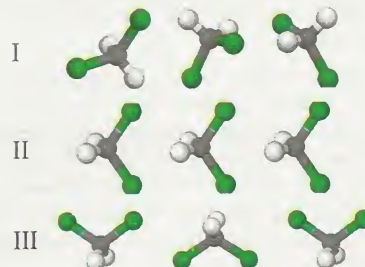
5.7 Quais das seguintes moléculas provavelmente formam ligações hidrogênio: (a) H_2S; (b) CH_4; (c) H_2SO_3; (d) PH_3?

5.8 Quais das seguintes moléculas provavelmente formam ligações hidrogênio: (a) CH_3OCH_3; (b) CH_3COOH; (c) CH_3CH_2OH; (d) CH_3CHO?

5.9 Identifique o arranjo (I, II ou III, todas as moléculas são CH_2Cl_2) que deveria corresponder às atrações intermoleculares mais fortes e justifique sua escolha.

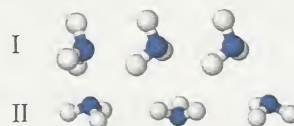
I

II

III

5.10 Identifique o arranjo (I, II ou III, todas as moléculas são NH_3) que deve corresponder às atrações intermoleculares mais fortes e justifique sua escolha.

I

II

III

5.11 Identifique, apresentando suas razões, que substância em cada par tem, provavelmente, o ponto de fusão normal mais alto (as estruturas de Lewis podem ajudar nos argumentos): (a) HCl ou NaCl; (b) $C_2H_5OC_2H_5$ (dietil-éter) ou C_4H_9OH (butanol); (c) CHI_3 ou CHF_3; (d) H_2O ou CH_3OH.

5.12 Identifique, apresentando suas razões, que substância em cada par tem, provavelmente, o ponto de ebulição normal mais alto: (a) H_2S ou H_2O; (b) NH_3 ou PH_3; (c) KBr ou CH_3Br; (d) CH_4 ou SiH_4.

5.13 Use a teoria VSEPR para predizer as formas de cada uma das seguintes moléculas. Identifique, em cada par, o composto de ponto de ebulição mais alto: (a) PBr_3 ou PF_3; (b) SO_2 ou CO_2; (c) BF_3 ou BCl_3.

5.14 Use a teoria VSEPR para predizer as formas de cada uma das seguintes moléculas. Identifique, em cada par, o composto de ponto de ebulição mais alto: (a) BF_3 ou ClF_3; (b) SF_4 ou CF_4; (c) *cis*-CHCl=CHCl ou *trans*-CHCl=CHCl. (Veja as estruturas 5 e 6).

5.15 Calcule a relação entre as energias potenciais das interações de uma molécula de água com um íon Al^{3+} e com um íon Be^{2+}. Qual dos dois íons atrai mais fortemente a molécula de água?

5.16 Calcule a relação entre as energias potenciais das interações de uma molécula de água com um íon Ca^{2+} e com um ion In^{3+}. Qual dos dois íons atrai mais fortemente a molécula de água?

5.17 Calcule a relação entre as energias potenciais das interações de uma molécula de água com um íon Al^{3+} e com um íon Ga^{3+}. Qual dos dois íons atrai mais fortemente a molécula de água?

5.18 Calcule a relação entre as energias potenciais das interações de uma molécula de água com um íon Na^+ e com um ion K^+. Qual dos dois íons atrai mais fortemente a molécula de água?

5.19 Explique as seguintes observações em termos do tipo e intensidade das forças intermoleculares: (a) O ponto de fusão do xenônio é −112°C e o do argônio é −189°C. (b) A pressão de vapor do dietil-éter ($C_2H_5OC_2H_5$) é maior do que a da água. (c) O ponto de ebulição do pentano, $CH_3(CH_2)_3CH_3$, é 36,1°C, mas o do 2,2-dimetil-propano (também conhecido como neopentano) é 9,5°C.

5.20 Classifique os seguintes sólidos como iônicos, reticulares ou moleculares: (a) quartzo, SiO_2; (b) pedra calcária, $CaCO_3$; (c) gelo seco, CO_2; (d) sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$; (e) polietileno, um polímero cujas moléculas são feitas de milhares de unidades —CH_2CH_2— repetidas.

5.21 C Estivemos usando os termos "interações intermoleculares" e "forças intermoleculares", um pelo outro, sem distinção. Mas é importante reconhecer que existe uma diferença entre a força e a energia potencial da interação. Na mecânica clássica, a magnitude da força, F, relaciona-se à dependência da energia potencial, E_P, com a distância por $F = -dE_p/dr$. Como a força intermolecular depende da distância no caso de uma interação intermolecular típica que varia com $1/r^6$?

5.22 Você esperaria que a energia de interação, dada pela Eq. 4, entre duas moléculas polares em rotação, dependa da temperatura? Se isso acontecer, a interação cresce ou diminui, quando a temperatura aumenta?

Estrutura dos Líquidos

5.23 Que líquido, em cada um dos seguintes pares, tem a maior tensão superficial: (a) *cis*-dicloro-eteno ou *trans*-dicloro-eteno (veja as estrutura 5 e 6); (b) benzeno em 20°C ou benzeno em 60°C?

5.24 Que substância, em cada um dos seguintes pares, tem a viscosidade maior na forma de líquido em 0°C:
(a) etanol, CH_3CH_2OH, ou dimetil-éter, CH_3OCH_3;
(b) butano, C_4H_{10}, ou propanona, CH_3COCH_3?

5.25 Coloque as seguintes moléculas na ordem de viscosidade crescente em 50°C: C_6H_5SH, C_6H_5OH, C_6H_6.

5.26 Coloque as seguintes moléculas na ordem de viscosidade crescente em 25°C: C_6H_6, CH_3CH_2OH, $CH_2OHCHOHCH_2OH$, CH_2OHCH_2OH, e H_2O. Explique sua escolha.

5.27 Os pontos de fusão dados abaixo correspondem às substâncias da lista. Faça corresponder os pontos de ebulição e as substâncias, levando em conta as energias relativas das forças intermoleculares.

p.b. (°C): −162; −88,5; 28; 36; 64,5; 78,3; 82,5; 140; 205; 290

Substância: CH_4, $CH_3CHOHCH_3$, $C_6H_5CH_2OH$ (tem um anel benzeno), CH_3CH_3, C_5H_9OH (cíclico), $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, CH_3OH, $HOCH_2CHOHCH_2OH$, $CH_3(CH_2)_3CH_3$, CH_3CH_2OH

Sugestão: O ponto de ebulição de $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ é 28°C e o de CH_3OH é 64,5°C.

5.28 As tensões superficiais dadas abaixo (em $mN.m^{-1}$, em 20°C) são dos líquidos listados. Faça corresponder as tensões superficiais e as substâncias.

Tensão superficial 18,43; 22,75; 27,80; 28,85; 72,75

Composto: H_2O, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, C_6H_6, CH_3CH_2OH, CH_3COOH

5.29 Examine a Fig. 5.8. (a) Explique a grande diferença de pontos de ebulição entre H_2O e os demais membros da série (H_2S a H_2Te). (b) Explique o aumento contínuo de pontos de ebulição na série CH_4 a PbH_4.

5.30 A superfície de um vidro contém muitos grupos —OH ligados aos átomos de silício de SiO_2, o maior componente do vidro. Se o vidro for tratado com Si $(CH_3)_3Cl$ (cloro-trimetil-silano), uma reação acontece, com eliminação de HCl e formação de uma ligação Si—O:

$$\text{(superfície de vidro)—OH} + \text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} \longrightarrow$$
$$\text{(superfície de vidro)—OSi}(\text{CH}_3)_3 + \text{HCl}$$

Como essa reação afetará a interação dos líquidos com a superfície do vidro?

5.31 A altura, h, de uma coluna de líquido em um tubo capilar pode ser estimada por $h = 2\gamma/gdr$, em que γ é a tensão superficial, d é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade e r é o raio do tubo. Que líquido irá subir mais alto em um tubo de 0,15 mm de diâmetro, em 25°C, água ou etanol? A densidade da água é 0,997 $g{\cdot}cm^{-3}$ e a do etanol é 0,79 $g{\cdot}cm^{-3}$. Veja a Tabela 5.3.

5.32 A expressão dada no Exercício 5.31 para a altura da coluna capilar considera que o tubo é vertical. Como ficaria a expressão se o tubo fosse colocado em um ângulo θ (teta) em relação à vertical?

Estrutura dos Sólidos Metálicos

5.33 O ferro cristaliza em uma estrutura bcc. O raio atômico do ferro é 124 pm. Determine (a) o número de átomos por célula unitária; (b) o número de coordenação do retículo; (c) o comprimento da aresta da célula unitária.

5.34 O metal polônio (cujo nome foi dado por Marie Curie em homenagem a seu país, a Polônia) cristaliza em uma estrutura cúbica primitiva, com um átomo em cada vértice da célula unitária. O raio atômico do polônio é 167 pm. Esquematize a célula unitária e determine (a) o número de átomos por célu-

la unitária; (b) o número de coordenação de um átomo de polônio; (c) o comprimento da aresta da célula unitária.

5.35 Calcule a densidade de cada um dos seguintes metais a partir das informações dadas: (a) alumínio (estrutura fcc, raio atômico 143 pm); (b) potássio (estrutura bcc, raio atômico 235 pm).

5.36 Determine a densidade de cada um dos seguintes metais a partir das informações dadas: (a) níquel (estrutura fcc, raio atômico 125 pm); rubídio (estrutura bcc, raio atômico 250 pm).

5.37 Calcule o raio atômico de cada um dos seguintes elementos a partir das informações dadas: (a) platina, um metal raro usado em joalheria e em catálise, estrutura fcc, densidade 21,450 $g \cdot cm^{-3}$; (b) tântalo, estrutura bcc, densidade 16,654 $g \cdot cm^{-3}$.

5.38 Calcule o raio atômico de cada um dos seguintes elementos a partir das informações dadas: (a) prata, estrutura fcc, densidade 10,500 $g \cdot cm^{-3}$; (b) crômio, estrutura bcc, densidade 7,190 $g \cdot cm^{-3}$.

5.39 Uma forma de silício tem densidade 2,33 $g \cdot cm^{-3}$ e cristaliza em um retículo cúbico cuja aresta da célula unitária tem 543 pm de comprimento. (a) Qual é a massa de cada célula unitária? (b) Quantos átomos de silício uma célula unitária contém?

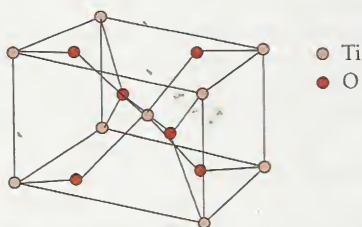
5.40 O criptônio cristaliza em uma célula unitária cúbica de face centrada cuja aresta tem 559 pm de comprimento. (a) Qual é a densidade do criptônio sólido? (b) Qual é o raio atômico de um átomo de criptônio? (c) Qual é o volume de um átomo de criptônio? (d) Qual é a percentagem de buracos em uma célula unitária, se cada átomo for tratado como uma esfera rígida?

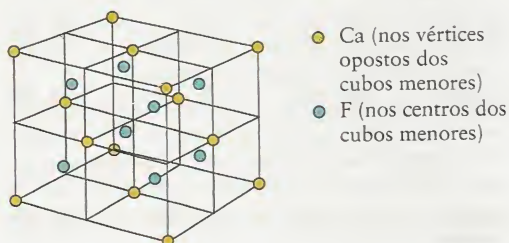
5.41 Que percentagem do espaço é ocupada por cilindros de comprimento l e raio r em empacotamento compacto?

5.42 Calcule o raio da cavidade formada por três discos circulares de raio r que estão em um arranjo planar de empacotamento compacto. Compare sua resposta com resultados experimentais usando três discos compactos (CDs) e medindo o raio da cavidade que eles formam.

Sólidos Não-Metálicos

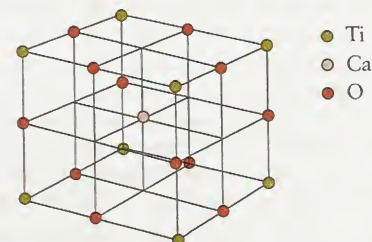
5.43 Calcule o número de cátions, ânions e fórmulas unitárias por célula unitária nos seguintes sólidos: (a) a célula unitária do cloreto de césio da Fig. 5.36; (b) a célula unitária do rutilo (TiO_2), mostrada na figura abaixo; (c) quais são os números de coordenação dos íons no rutilo?

Ti
O

5.44 Calcule o número de cátions, ânions e fórmulas unitárias por célula unitária nos seguintes sólidos: (a) a célula unitária do sal de rocha da Fig. 5.34; (b) a célula unitária da fluorita (CaF_2), mostrada na figura abaixo; (c) quais são os números de coordenação dos íons na fluorita?

Ca (nos vértices opostos dos cubos menores)
F (nos centros dos cubos menores)

5.45 Mostramos abaixo a célula unitária de um dos novos supercondutores de alta temperatura. Qual é sua fórmula?

Y
Ba
Cu
O

5.46 Mostramos abaixo a célula unitária do mineral perovskita, que tem estrutura semelhante a de alguns supercondutores cerâmicos. Qual é sua fórmula?

Ti
Ca
O

5.47 Use a razão radial para predizer o número de coordenação do cátion em (a) RbF; (b) MgO; (c) NaBr. (ver Fig. 1.43)

5.48 Use a razão radial para predizer o número de coordenação do cátion em (a) KBr; (b)LiBr; (c) BaO. (ver Fig. 1.43)

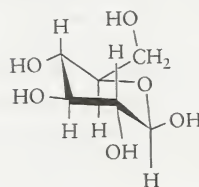
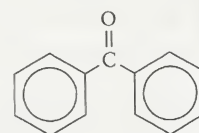
5.49 Estime a densidade de cada um dos seguintes sólidos a partir dos raios atômicos dos íons dados na Fig. 1.43: (a) óxido de cálcio (estrutura de sal de rocha, Fig. 5.34); (b) brometo de césio (estrutura de cloreto de césio, Fig. 5.36).

5.50 Calcule a densidade dos seguintes sólidos: (a) iodeto de sódio (estrutura de sal de rocha, Fig. 5.34), sabendo que a distância entre os centros dos íons Na^+ e I^- é 322 pm; (b) iodeto de césio (estrutura de cloreto de césio, Fig. 5.36), sabendo que a distância entre os centros dos íons Cs^+ e Cl^- é 356 pm.

5.51 A glicose, a benzofenona ($C_6H_5COC_6H_5$) e o metano são exemplos de compostos que formam sólidos moleculares. As estruturas da glicose e da benzofenona são

H HO H CH₂ HO O HO OH H H OH H

Glicose

O C

Benzofenona

(a) Que tipos de forças mantêm essas moléculas no sólido molecular? (b) Coloque os sólidos na ordem crescente de ponto de fusão.

5.52 O cloro-metano (CH_3Cl), o metano e o ácido acético (CH_3COOH) formam sólidos moleculares. (a) Que tipos de forças mantêm essas moléculas no sólido molecular? (b) Coloque os sólidos na ordem crescente de ponto de fusão.

5.53 Nomeie dois compostos que existem como sólidos reticulares em temperatura e pressão normais.

5.54 Cite quatro elementos que, em pelo menos uma de suas formas alotrópicas, são sólidos reticulares.

Impacto nos Materiais

5.55 Quando as superfícies de ferro são expostas à amônia em altas temperaturas, ocorre incorporação de nitrogênio no retículo do

ferro, a "nitruração". O raio atômico do ferro é 124 pm. (a) A liga é intersticial ou substitucional? Justifique sua resposta. (b) Como você espera que a nitruração mude as propriedades do ferro?

5.56 O silício pode ser dopado com pequenas quantidades de fósforo para criar um semicondutor usado em transistores. (a) A liga é intersticial ou substitucional? Justifique sua resposta. (b) Que diferenças você espera entre as propriedades do material dopado e do silício puro?

5.57 A condutividade elétrica da grafita paralela é diferente na direção dos planos e na direção perpendicular. Na direção paralela aos planos, a condutividade diminui à medida que a temperatura aumenta. Na direção perpendicular, ela aumenta com a temperatura. Em que sentido a grafita é um condutor metálico e em que sentido é um semicondutor?

5.58 O óxido de zinco é um semicondutor que perde uma pequena percentagem de átomos de oxigênio sob vácuo, mas os recupera quando aquecido em oxigênio. A condutividade elétrica aumenta à medida que os átomos de oxigênio são perdidos no vácuo, mas diminui à medida que os átomos de oxigênio são recuperados após o aquecimento. Explique essas observações.

5.59 Calcule o número relativo de átomos de cada elemento que existem em cada uma das seguintes ligas: (a) cobre-níquel usado em cunhagem que é 25% Ni em massa de cobre; (b) um tipo de peltre, que contém proximadamente 7% de antimônio e 3% de cobre em massa de estanho.

5.60 Calcule o número relativo de átomos de cada elemento que existem em cada liga: (a) metal de Wood, uma liga de baixo ponto de fusão usada para o disparo de dispositivos automáticos contra incêndio, com 12,5% de estanho, 12,5% de cádmio e 24% de chumbo em massa de bismuto; (b) um aço contendo 1,75% de carbono em massa de ferro.

5.61 Por que as moléculas de hidrocarbonetos de cadeia longa que não têm ligações múltiplas, como o decano, $CH_3(CH_2)_8CH_3$, não formam cristais líquidos?

5.62 Examine a estrutura do *p*-azóxi-anisol, **14**. (a) Use o modelo VSEPR para desenhar uma figura que represente a forma das moléculas e prediga os ângulos de ligação CNN. (b) Que aspectos da ligação dessa molécula dão a ela uma forma semelhante a um bastão? (c) Use suas conclusões da parte (b) para desenhar outra molécula simples que contenha somente C, H, N e O, e tenha forma de bastão, que poderia formar materiais líquido-cristalinos.

5.63 Quando moléculas surfactantes de cadeia longa com uma "cabeça" polar e uma "cauda" apolar são colocadas na água, formam-se *micelas,* nas quais as caudas não-polares se agregam e as cabeças polares apontam para fora na direção do solvente. As *micelas inversas* são semelhantes, mas nelas os grupos apolares apontam para fora. Como as *micelas inversas* podem ser produzidas?

5.64 A molécula d *p*-azóxi-anisol (**14**) é um cristal líquido no intervalo de 117° – 137°C. Como essa molécula poderia ser modificada para abaixar seu ponto de fusão, de modo que ela se tornasse útil em aplicações de temperaturas mais baixas (próximas da temperatura ambiente, por exemplo)? Lembre-se de que a substância exibe propriedades de cristal líquido em um intervalo curto de temperatura um pouco acima do ponto de fusão do sólido.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

5.65 (a) Calcule as áreas superficiais dos isômeros 2,2-dimetil-propano e pentano. Imagine que o 2,2-dimetil-propano é esférico, com raio 254 pm, e que o pentano é, aproximadamente, um prisma retangular de dimensões 295 pm × 692 pm × 766 pm. (b) Qual dos dois, na sua opinião, tem o ponto de ebulição mais alto?

Media Link

5.66 Use o Banco de Dados de Moléculas no *site* deste livro para obter a estrutura da triestearina, formada pela condensação de três moléculas de ácido esteárico, $C_{17}H_{35}COOH$, com glicerol, $C_3H_5(OH)_3$. (a) Desenhe a estrutura de Lewis da triestearina. (b) Que tipos de forças são responsáveis pela forma da molécula? (c) Na sua opinião, essa molécula é solúvel ou insolúvel em água? Para comparação, o glicerol é muito solúvel e o ácido esteárico é pouco solúvel em água.

Media Link

5.67 Use o Banco de Dados de Moléculas no *site* deste livro para obter a estrutura dessas moléculas e desenhe sua estrutura de Lewis: (a) antraceno; (b) fosgênio; (c) ácido glutâmico. Liste as forças intermoleculares importantes em cada caso.

5.68 As ligações hidrogênio ocorrem normalmente entre um átomo muito eletronegativo e um átomo de hidrogênio ligado a outro átomo eletronegativo. (a) Desenhe as estruturas de Lewis de $CHCl_3$ e $(CH_3)_2CO$ e oriente as estruturas para mostrar a ligação hidrogênio que se forma entre elas; (b) Que átomo de hidrogênio deve ter densidade eletrônica baixa e, portanto, deve ser um centro de carga parcial positiva e por quê?

5.69 Você tem dois bécheres. Um deles está cheio de tetracloro-metano e o outro com água. Você tem, também, dois compostos, butano ($CH_3CH_2CH_2CH_3$) e cloreto de cálcio. (a) Em qual dos dois líquidos o butano se dissolve? Esquematize a organização do solvente em torno do soluto na solução. (b) Em qual dos dois líquidos o cloreto de cálcio se dissolve? Esquematize a organização do solvente em torno do soluto na solução.

5.70 Todos os metais alcalinos cristalizam em estruturas bcc. (a) Encontre uma equação que relacione o raio do metal e a densidade de um sólido bcc de um elemento em termos de sua massa molar e use-a para deduzir os raios atômicos dos elementos, dadas as seguintes densidades (em $g{\cdot}cm^{-3}$): Li, 0,53; Na, 0,97; K, 0,86; Rb, 1,53; Cs, 1,87. (b) Encontre o fator de conversão de uma densidade bcc a uma densidade de empacotamento cúbico compacto do mesmo elemento (ccp). (c) Calcule qual seria a densidade dos metais alcalinos se eles fossem ccp. (d) Será que algum deles flutuaria na água?

5.71 Todos os gases nobres, exceto o hélio, cristalizam com estruturas ccp em temperaturas muito baixas. Encontre uma equação que relacione o raio atômico e a densidade de um sólido ccp de uma dada massa molar e aplique a equação para deduzir os raios atômicos dos gases nobres, dadas as seguintes densidades (em $g{\cdot}cm^{-3}$): Ne, 1,20; Ar, 1,40; Kr, 2,16; Xe, 2,83; Rn, 4,4 (estimada).

5.72 (a) Calcule a razão das energias potenciais da interação íon-íon de Li^+ e de K^+ com o mesmo ânion. (b) Calcule a razão das energias potenciais da interação íon-dipolo dos íons Li^+ e K^+ com uma molécula de água. (c) O que esses números sugerem sobre a importância relativa da hidratação dos sais de lítio em comparação com a dos sais de potássio?

5.73 Metais com estruturas bcc, como o tungstênio, não estão em empacotamento compacto. Portanto, suas densidades seriam maiores se eles mudassem para uma estrutura ccp (sob pressão, por exemplo). Qual seria a densidade do tungstênio se sua estrutura fosse ccp em vez de bcc? A densidade experimental é 19,3 $g{\cdot}cm^{-3}$.

5.74 Um óxido de nióbio tem uma célula unitária com íons óxido no meio de cada aresta e íons nióbio no centro de cada face. Qual é a fórmula empírica desse óxido?

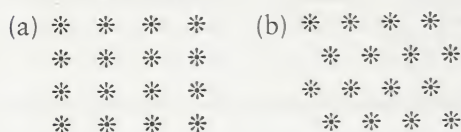
5.75 Certos óxidos de metais formam compostos *não-estequiométricos*. Nesses compostos, a relação entre os números de átomos que fazem parte do composto não pode ser expressa em números inteiros pequenos. Na estrutura cristalina de um composto não-estequiométrico, alguns dos pontos do retículo, que deveriam ser ocupados por átomos, estão vazios. Os metais de transição formam compostos não-estequiométricos mais facilmente devido aos estados de oxidação diferentes que eles podem ter. Por exemplo, o óxido de titânio, com fórmula $TiO_{1,18}$, é conhecido. (a) Calcule o estado de oxidação médio do titânio nesse composto. (b) Se o composto tiver íons Ti^{2+} e Ti^{3+}, que fração de íons de titânio estará em cada estado de oxidação?

5.76 O dióxido de urânio, UO_2, pode ser oxidado a um composto não-estequiométrico UO_{2+x}, em que $0 < x < 0,25$. Veja o Exercício 5.75 para uma descrição de compostos não-estequiométricos. (a) Qual é o estado de oxidação médio do urânio em um composto de composição $UO_{2,17}$? (b) Se imaginarmos que o urânio existe unicamente nos estados de oxidação +4 ou +5, qual é a fração de íons de urânio em cada um desses estados?

5.77 Diga se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas: (a) Se existe um átomo no vértice de uma célula unitária, deve haver o mesmo tipo de átomo em todos os vértices da célula unitária. (b) Uma célula unitária deve ser definida de modo a que existam átomos nos vértices. (c) Se uma face da célula unitária tem um átomo no centro, então a face oposta também deve ter um átomo no centro. (d) Se uma face da célula unitária tem um átomo no centro, todas as faces da célula unitária devem ter átomos no centro.

5.78 Diga se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas:(a) Como o cloreto de césio tem íons cloreto nos vértices da célula unitária e um íon césio no centro da célula, ele é classificado como tendo uma célula unitária de corpo centrado. (b) A densidade da célula unitária deve ser a mesma do corpo do material. (c) Quando raios X passam através de um cristal simples do composto, o feixe de raios X sofre difração, porque interage com os elétrons dos átomos do cristal. (d) Os ângulos de uma célula unitária devem ser todos iguais a 90°.

5.79 Desenhe células unitárias para os arranjos bidimensionais mostrados aqui que geram, ao serem repetidas, o retículo bidimensional completo.

(a) (b)

5.80 Desenhe células unitárias para os arranjos bidimensionais mostrados aqui que geram, ao serem repetidas, o retículo bidimensional completo.

(a)

(b)

5.81 É possível preparar sais de moléculas orgânicas como o ácido acético e o metanol. É possível preparar, por exemplo, o acetato de sódio, $NaCH_3CO_2$, e o metóxido de sódio, $NaOCH_3$. Quais são as diferenças, na sua opinião, entre as forças que mantêm esses compostos no estado sólido e as que mantêm sais como o cloreto de sódio e o brometo de sódio?

5.82 (a) Consulte as fontes de referência-padrão e verifique os pontos de ebulição das seguintes substâncias: metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano ($CH_3CH_2CH_3$), butano ($CH_3CH_2CH_2CH_3$, também chamado de *n*-butano), pentano ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, (também chamado de *n*-pentano), 2-metil-propano [$(CH_3)_3CH$, ou isobutano], 2-metil-butano ($CH_3CH_2CH(CH_3)_2$, ou isopentano) e 2,2-dimetil-propano ($C(CH_3)_4$ (ou neopentano). (b) Como variam os pontos de ebulição com o tamanho da molécula? (c) Será que existe correlação entre a forma da molécula e o ponto de ebulição?

5.83 O vidro é composto principalmente de sílica, SiO_2, com vários óxidos acrescentados para alterar suas propriedades. As mudanças são grandes e quantidades diferentes dos óxidos adicionados produzem vidros com aplicações muito diversas, decorrentes dessas propriedades. Freqüentemente, adiciona-se B_2O_3 para obter os chamados vidros de borossilicatos. Consulte as fontes de referência-padrão e determine como as propriedades do vidro mudam à medida que aumenta a quantidade de B_2O_3.

5.84 Em uma solução em água, as moléculas ou íons de soluto precisam de um certo tempo para migrarem através da solução. A velocidade de migração estabelece um limite superior para a velocidade das reações, porque nenhuma reação pode ocorrer mais rápidamente do que a velocidade de fornecimento dos íons. Esse limite é conhecido como *velocidade controlada por difusão*. Sabe-se que a velocidade de difusão dos íons hidrogênio é cerca de três vezes maior do que a de outros íons em água. Por quê?

5.85 O ferro sofre corrosão na presença de oxigênio, formando a ferrugem que, para simplificar, consideramos ser óxido de ferro(III). Se um cubo de ferro de lado 1,5 cm reage com 15,5 l de oxigênio, qual é a massa máxima de óxido de ferro(III) que pode se formar. O metal ferro tem estrutura bcc e o raio atômico do ferro é 124 pm. A reação ocorre em 298 K e 1,00 atm.

5.86 Os gases reais e vapores sofrem interações intermoleculares. Lembre-se de que a equação de van der Waals é uma equação de estado dos gases reais, expressa em termos de dois parâmetros, *a* e *b*. (a) Para cada um dos seguintes pares de gases, marque a substância que tem o maior parâmetro *a* de van der Waals: (i) He e Ne; (ii) Ne e O_2; (iii) CO_2 e H_2; (iv) H_2CO e CH_4; (v) C_6H_6 e $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$. (b) Para cada um dos seguintes pares de gases, marque a substância que tem o maior parâmetro *b* de van der Waals: (i) F_2 e Br_2; (ii) Ne e F_2; (iii) CH_4 e $CH_3CH_2CH_3$; (iv) N_2 e Kr; (v) CO_2 e SO_2.

5.87 Um mineral comum tem uma célula unitária cúbica, na qual os cátions de metal M ocupam os vértices e os centros das faces. Dentro da célula unitária existem ânions A, que ocupam

todos os buracos tetraédricos criados pelos cátions. Qual é a fórmula química do composto M_mA_a?

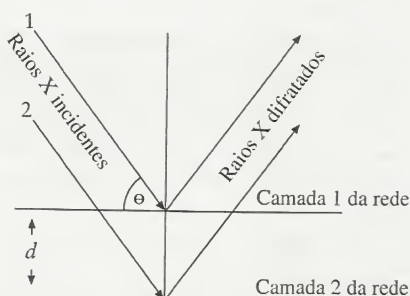
5.88 Buracos intersticiais octaédricos e tetraédricos formam-se quando ocorrem vacâncias deixadas por ânions que se agregam em um arranjo ccp. (a) Que buracos podem acomodar os íons maiores? (b) Qual é a razão entre o tamanho do maior cátion de metal que pode ocupar um buraco octaédrico e o do maior que pode ocupar um buraco tetraédrico, mantendo a natureza de empacotamento compacto do retículo de ânions? (c) Se metade dos buracos tetraédricos forem ocupados, qual será a fórmula química do composto M_xA_y, em que M representa os cátions e A os ânions?

5.89 A densidade do cloreto de césio é 3,988 $g{\cdot}cm^{-3}$. Calcule a percentagem de espaço vazio em uma célula unitária de cloreto de césio. Trate os íons como esferas rígidas.

5.90 Use as informações dadas no Exercício 5.44 para calcular a percentagem de espaço vazio em uma célula unitária de fluoreto de cálcio. Trate os íons como esferas rígidas. A densidade de CaF_2 é 3,180 $g{\cdot}cm^{-3}$.

5.91 (a) Se um elemento puro cristaliza com um retículo cúbico primitivo, que percentagem da célula unitária será buraco vazio? (b) Como isso se compara com a percentagem de buracos vazios da célula unitária fcc?

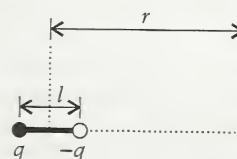
5.92 Prove que a percentagem de espaço ocupado em uma célula unitária hexagonal de empacotamento compacto é igual à ocupada em uma célula unitária cúbica de empacotamento compacto. Consulte a Fig. 5.21.

5.93 O diagrama, abaixo, mostra dois planos de um retículo em que dois feixes de raios X sofrem difração. Se os dois feixes estão em fase, mostre que a equação de Bragg $2d \text{ sen } \theta = n\lambda$ é verdadeira quando n é um número inteiro. Consulte Técnica Principal 3, sobre a difração de raios X, que segue estes exercícios.

5.94 Raios X gerados usando um alvo de cobre têm um comprimento de onda de 154 pm. Se um feixe de raios X desse tipo incide em um cristal de NaBr, observa-se um feixe difratado quando os raios X incidentes estão em um ângulo de 7,42° em relação à superfície do cristal. Qual o espaçamento mínimo nos planos no cristal que dão origem a esses raios difratados? Consulte Técnica Principal 3, sobre difração de raios X, que segue estes exercícios.

5.95 O comprimento da aresta da célula unitária do fluoreto de lítio é 401,8 pm. Qual é o menor ângulo com o qual um raio gerado usando um alvo Mo (λ = 71,07 pm) deve atingir os planos que formam as faces das células unitárias a fim de ser difratado por esses planos? Consulte Técnica Principal 3, sobre difração de raios X, que segue estes exercícios.

5.96 Será que os elétrons poderiam ser usados em estudos de moléculas por difração? A energia de um elétron acelerado por uma diferença de potencial igual a V (em volts) é eV. Que diferença de potencial é necessária para acelerar os elétrons inicialmente em repouso até que eles adquiram o comprimento de onda 100 pm? *Sugestão*: Use a relação de de Broglie e o fato de que a aceleração de um elétron até uma energia eV corresponde a uma energia cinética de $\frac{1}{2}m_e v^2$. Consulte Técnica Principal 3, sobre difração de raios X, que segue estes exercícios.

5.97 Será que os nêutrons poderiam ser usados em estudos de moléculas por difração? A energia cinética média dos nêutrons em um feixe na temperatura T é $\frac{1}{2}kT$, em que k é a constante de Boltzmann. Que temperatura é necessária para que os nêutrons atinjam o comprimento de onda de 100. pm? Consulte Técnica Principal 3, sobre difração de raios X, que segue estes exercícios.

5.98 Calcule a energia potencial de Coulomb em um ponto situado à distância r de um dipolo formado pelas cargas q e $-q$, separadas pela distância l no arranjo do diagrama. Use o fato de que $l << r$ para expandir a expressão $1/(1 + x)$ em $1 - x + \cdots$ e identificar a magnitude do momento de dipolo $\mu = ql$. Mostre que a energia potencial é proporcional a $1/r^2$ (como na Eq. 2).

Técnica Principal 3 Difração de Raios X

Grande parte do nosso conhecimento sobre o interior dos sólidos vem da *difração de raios X*. Essa técnica importante é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos e para determinar comprimentos e ângulos de ligação. Além disso, quase todos os recentes avanços da biologia molecular tiveram origem no uso dessa técnica na determinação das estruturas de biomoléculas, como as proteínas e os ácidos nucléicos.

A Técnica

O fenômeno da *interferência* ocorre quando duas ou mais ondas atravessam a mesma região do espaço. Observa-se a interferência como o aumento ou a diminuição da amplitude total da onda (Fig. 1). A *interferência construtiva*, o aumento da amplitude total da onda, ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os picos de outra onda. Se as ondas são radiações eletromagnéticas, o aumento de amplitude corresponde a um aumento da intensidade da radiação, porque a intensidade da onda de radiação eletromagnética é proporcional ao quadrado de sua amplitude. A *interferência destrutiva*, a diminuição da amplitude total da onda, ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os vales de outra onda: isso provoca a redução da intensidade (Fig. 2).

O fenômeno da *difração* é uma interferência entre ondas que surge quando existe um objeto em seu caminho. Uma das primeiras demonstrações de interferência foi o *experimento de Young*, no qual a luz passa através de duas fendas e produz

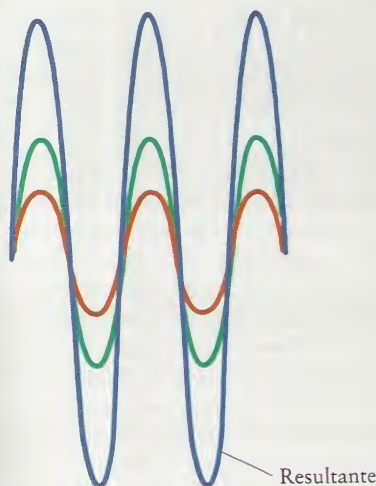



FIGURA 1 Na interferência construtiva, duas ondas (em vermelho e em verde) passam através da mesma região do espaço e suas amplitudes somam-se para dar uma resultante com amplitude aumentada (em azul). A intensidade da radiação é proporcional ao quadrado da amplitude; logo, a interferência construtiva aumenta a intensidade.

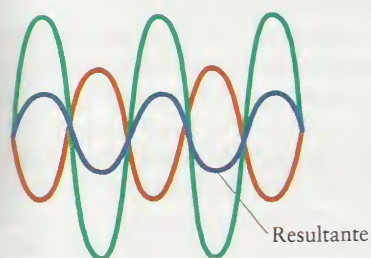



FIGURA 2 Na interferência destrutiva, as amplitudes das duas ondas (em vermelho e em verde) se combinam para dar uma resultante com amplitude reduzida (em azul). A interferência destrutiva diminui a intensidade.

um padrão em uma tela (Fig. 3). Cada ponto na tela corresponde a comprimentos de caminhos ligeiramente diferentes, para os dois percursos da fenda até a tela. Algumas das diferenças no comprimento dos caminhos resultam em interferência construtiva e outras, em interferência destrutiva, dando origem, portanto, a um padrão de faixas claras e escuras. Se tivéssemos somente o padrão e soubéssemos o comprimento de onda da luz e a distância entre a tela de detecção e a tela que contém as fendas, seria possível determinar o espaçamento entre as duas fendas.

Um experimento de difração de raios X é uma versão aperfeiçoada e muito elaborada do experimento de Young. As camadas regulares dos átomos de um cristal atuam como uma coleção tridimensional de fendas e dão lugar a um padrão de difração que varia à medida que o cristal gira e as "fendas" são colocadas em um novo arranjo. O trabalho do cristalógrafo de raios X é usar o padrão de difração para determinar o arranjo e os espaçamentos das "fendas" que o originam. Essa tarefa é muito complexa e, embora tenha sido praticada manualmente nos primeiros tempos de uso da técnica, atualmente é realizada sempre em computadores integrados aos equipamentos de difração.

Por que raios X? A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação é comparável aos espaçamentos característicos do objeto que causa a difração. Portanto, para obter padrões de difração de camadas de átomos, é necessário usar radiação de comprimentos de onda comparável ao espaçamento das camadas. A separação entre as camadas de átomos em um cristal é da ordem de 100 pm; logo, deve-se usar radiação eletromagnética de comprimentos de onda na região dos raios X.

FIGURA 3 O experimento de Young demonstra a difração causada por uma tela com duas fendas. Os raios de luz que passam através das fendas sofrem interferência construtiva ou destrutiva, dependendo do comprimento relativo de suas trajetórias. As bandas de intensidades altas e baixas são gravadas em uma fotografia.

Técnicas Experimentais

Os raios X são gerados na aceleração de elétrons até velocidades muito altas, quando o feixe atinge um alvo metálico. A técnica produz dois tipos de radiação. Um deles é produzido pelos próprios elétrons. Como cargas em aceleração e desaceleração emitem radiação eletromagnética, os elétrons geram radiação quando sofrem desaceleração violenta ao se chocarem com o metal. Essa radiação cobre um amplo intervalo de freqüências, incluindo os raios X. Entretanto, para as versões atuais da difração de raios X, precisamos de um comprimento de onda bem definido. Esse tipo de radiação também é gerado quando os elétrons se chocam com o alvo, mas o mecanismo é diferente. Os elétrons rápidos acertam os elétrons que ocupam orbitais das camadas internas dos átomos e os expulsam. Essa colisão deixa uma vacância no átomo, que é, então, preenchida por outro elétron de outra camada, que salta para a vacância. A diferença de energia é emitida como um fóton. Como a diferença de energia é muito grande entre as camadas, o fóton tem energia muito alta, correspondente à região dos raios X. Quando o cobre é usado como alvo, por exemplo, a radiação X tem comprimento de onda de 154 pm.

Tem aumentado o número de trabalhos de difração de raios X que utiliza a radiação intensa de uma *fonte sincrotron*, na qual os elétrons são acelerados em um círculo por campos eletromagnéticos. Entretanto, essas fontes são enormes e só estão disponíveis em laboratórios nacionais.

Na *técnica de difração de pó*, um feixe de raios X monocromático (de uma só freqüência) é direcionado para uma amostra que é pulverizada e espalhada em um suporte. Mede-se a intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos (Fig. 4). O padrão obtido é característico da amostra de material e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. Com efeito, a difração de raios X por pó tira uma "impressão digital" da amostra. A técnica também pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo da célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração. A equação básica usada na análise dos resultados de um experimento de difração de pó é a *equação de Bragg*

$$2d \operatorname{sen} \theta = \lambda$$

que relaciona os ângulos, θ (teta), nos quais ocorre interferência construtiva para raios X de comprimento de onda λ, com o espaçamento, d, das camadas de átomos da amostra.

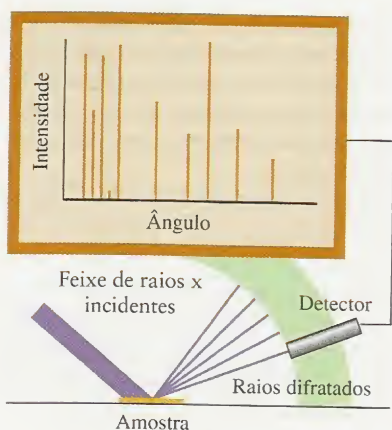



FIGURA 4 Na técnica de difração de pó, a amostra espalhada sobre uma placa plana é exposta a um feixe de raios X monocromático (uma só freqüência). O padrão de difração (na expansão) é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos.

EXEMPLO TP3.1 **Amostra de exercício: Determinação do espaçamento das camadas de átomos de um cristal**

Observou-se, em um experimento de difração de raios X em um cristal simples de cloreto de sódio, usando radiação de uma fonte de cobre (λ = 154 pm), interferência construtiva em θ = 11,2°. Qual é o espaçamento das camadas de átomos responsáveis pela difração?

SOLUÇÃO O espaçamento das camadas de átomos responsáveis pela interferência é dado por

Etapa 1 Rearranje a equação de Bragg para obter d em termos de θ:

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{ sen } \theta}$$

Etapa 2 Substitua os valores:

$$d = \frac{154 \text{ pm}}{2 \text{ sen } 11{,}2°} = 396 \text{ pm}$$

TESTE TP3.1A Quando radiação X de uma fonte de molibdênio (λ = 71,0 pm) incidiu em um cristal, observou-se interferência construtiva em 7,23°. Qual é o espaçamento das camadas dos átomos responsáveis pela difração?

[*Resposta:* 282 pm]

TESTE TP3.1B Quando radiação X de comprimento de onda de 152 pm incidiu em um cristal cúbico, observou-se interferência construtiva em 12,1°. Qual é o espaçamento das camadas dos átomos responsáveis pela difração?

O padrão de difração de raios X de um líquido lembra o da amostra em pó, mas as linhas são difusas. Esse padrão indica que as moléculas de um líquido têm um grau de ordem de curto alcance, mas que as distâncias entre as moléculas variam resultando em linhas difusas.

A técnica de *difração em cristal simples* é muito mais complexa e dá muito mais informações. A primeira tarefa é crescer um cristal simples perfeito da amostra. Apesar dessa tarefa ser geralmente fácil para sólidos inorgânicos comuns, ela é, freqüentemente, uma das partes mais desafiadoras da determinação da estrutura das moléculas imensas, características de compostos biologicamente importantes como as proteínas. Basta um cristal minúsculo, com cerca de 0,1 mm de lado, mas a tarefa de fazê-lo crescer pode ser muito desafiadora. Obtido o cristal, ele é colocado no centro de um *difratômetro de quatro círculos* (Fig. 5), um dispositivo para girar o cristal e o detector, de modo a permitir o registro do padrão da difração total sob o controle de um computador integrado.

Os dados inicialmente obtidos são as intensidades dos raios X em todos os ângulos accessíveis ao difratômetro. A tarefa do computador é analisar essas medidas e convertê-las nas posições dos átomos. Esse processo de conversão é chamado de *síntese de Fourier* e envolve cálculos demorados, feitos em computador, que é parte integrante do difratômetro. O resultado é a descrição detalhada da posição de todos os átomos da molécula, dos comprimentos de ligação e dos ângulos de ligação. A descoberta mais espetacular desse tipo foi a elucidação do funcionamento do mensageiro genético, o DNA, em que os raios X deram a pista do funcionamento da própria vida.

Exercícios Relacionados 5.93 – 5.97

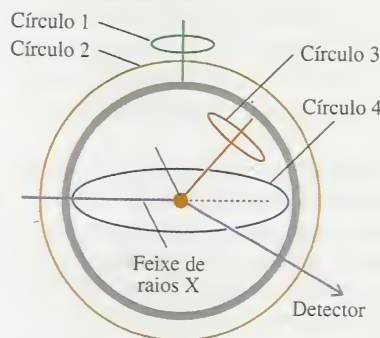



FIGURA 5 Um difratômetro de quatro círculos permite obter-se informação muito detalhada sobre as figuras de difração de raios X de cristais simples. As figuras de difração são acompanhadas pela mudança de orientação em relação a cada um dos quatro eixos.

Termodinâmica: a Primeira Lei

6

Quais São as Idéias Importantes? O calor e o trabalho são formas equivalentes de mudar a energia de um sistema. A energia total de um sistema é constante. A variação de entalpia qua acompanha um processo é igual ao calor liberado sob pressão constante.

Por Que Precisamos Estudar Este Assunto? A termodinâmica é essencial para a química. Ela explica por que as reações ocorrem e permite a predição do calor que elas liberam e o trabalho que podem executar. A termodinâmica tem um papel importante em todos os aspectos de nossa vida. Assim, o calor liberado na queima de combustíveis é usado para comparar o valor do combustível. Da mesma forma, a energia liberada pelos alimentos industrializados é registrada nos rótulos. O conteúdo deste capítulo fornece os fundamentos para os capítulos seguintes, em particular o Capítulo 7, que trata da força motriz das reações químicas.

O Que Devemos Saber Para Entender o Capítulo? Este capítulo pressupõe o conhecimento da energia (Seção A) e da lei dos gases ideais (Capítulo 4). Algumas das explicações utilizam as forças intermoleculares (Seções 4.13 e 5.1–5.5). O material desenvolve a introdução das ligações iônicas e das energias de ligação das Seções 2.1, 2.2, 2.15 e 2.16.

A **termodinâmica**, o estudo das transformações da energia, baseia-se em duas leis naturais. A *primeira lei* preocupa-se em acompanhar as variações de energia e permite o cálculo da quantidade de calor que uma reação produz. A *segunda lei*, que é assunto do Capítulo 7, explica por que algumas reações ocorrem mas outras não. Ambas as leis são o resultado de experimentos com a matéria e são independentes de qualquer modelo que leve em conta a estrutura microscópica da matéria – você pode usar a termodinâmica mesmo se não acredita na existência de átomos! Entretanto, é possível interpretar ambas as leis em termos de modelos baseados no comportamento dos átomos e moléculas e, assim, aprofundar a compreensão das propriedades da matéria. A ligação entre as propriedades dos átomos e as do corpo da matéria é a **termodinâmica estatística**, a interpretação das leis da termodinâmica em termos do comportamento *médio* do grande número de átomos e moléculas que formam uma amostra típica. Estaremos nos movendo entre esses dois níveis de explicação.

Abordamos, em três partes, neste capítulo a primeira lei da termodinâmica e suas aplicações. Na primeira parte, veremos os conceitos básicos da termodinâmica e a base experimental da primeira lei. Na segunda parte, veremos a entalpia, uma quantidade muito usada em termodinâmica química, que aplicaremos na caracterização das mudanças físicas. Na terceira parte, aplicaremos o conceito de entalpia a várias mudanças químicas.

SISTEMAS, ESTADOS E ENERGIA

Antigamente, o calor era entendido como sendo um fluido chamado de *calórico*, que fluía de uma substância quente para outra, mais fria. O engenheiro francês Sadi Carnot (Fig. 6.1), que ajudou a estabelecer as bases da termodinâmica, acreditava que o trabalho resultava do fluxo de calórico, como a água que gira um moinho de água. Alguns resultados de Carnot sobrevivem, mas sabemos que o calórico é um mito. Cerca de 25 anos depois de Carnot ter proposto suas idéias, no começo do século XIX, o físico inglês James Joule mudou o curso da ciência ao mostrar que o calor e o trabalho são duas formas de energia (Fig. 6.2).

6.1 Sistemas

A energia pode ser transformada de uma forma para outra e transferida de um lugar a outro. A eletricidade, por exemplo, pode ser gerada em uma estação de força e ser usada em uma fábrica a grande distância. Os alimentos podem ser digeridos em nosso estômago e a energia produzida

FIGURA 6.1 Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796–1832)

FIGURA 6.2 James Prescott Joule (1818–1889)

Vizinhança
Sistema
Energia

FIGURA 6.3 O sistema é a amostra ou a mistura de reação na qual estamos interessados. Fora do sistema, está a vizinhança. O conjunto sistema e vizinhança é, às vezes, chamado de universo.

Aberto Fechado Isolado

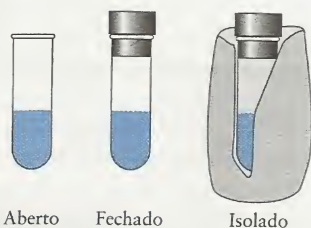



FIGURA 6.4 Podemos classificar qualquer sistema segundo suas interações com a vizinhança. Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com a vizinhança. Um sistema fechado pode trocar energia, mas não matéria. Um sistema isolado não pode trocar matéria nem energia.

ser usada em nossa cabeça. Para acompanhar a energia, dividimos o mundo, por conveniência, em duas partes. A região na qual estamos interessados, que pode ser, por exemplo, um recipiente contendo um gás, um becher de ácido ou uma mistura de reação, é chamada de **sistema** (Fig. 6.3). Tudo o mais, como, por exemplo, o banho-maria em que a mistura de reação está imersa, é chamado de **vizinhança**. A vizinhança inclui a área onde fazemos observações sobre a energia transferida para o sistema ou retirada do sistema. O sistema e a vizinhança formam o **universo**, porém, com freqüência, a parte do universo que é afetada em um processo é formada pela amostra, o vaso que a contém e um banho de água.

Um sistema pode ser aberto, fechado ou isolado (Fig. 6.4). Um **sistema aberto** pode trocar matéria e energia com a vizinhança. São exemplos de sistemas abertos os motores de automóveis e o corpo humano. Um **sistema fechado** tem uma quantidade fixa de matéria, mas pode trocar energia com a vizinhança. São exemplos de sistemas fechados as bolsas de gelo usadas no tratamento de lesões de atletas. Um **sistema isolado** não tem contato com a vizinhança. Podemos imaginar um sistema isolado como completamente selado por paredes isolantes térmicas. Uma boa aproximação de sistema isolado é o café quente dentro de uma garrafa térmica.

Em termodinâmica, o universo é formado por um sistema e sua vizinhança. Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com a vizinhança. Um sistema fechado só pode trocar energia. Um sistema isolado não pode trocar nada.

6.2 Trabalho e Energia

A propriedade mais fundamental da termodinâmica – porque ela fornece a base da definição dos conceitos principais – é o **trabalho**, isto é, o movimento contra uma força oposta (Seções A.2 e A.3). Realiza-se trabalho quando um peso é levantado contra a força da gravidade. A reação química em uma bateria realiza trabalho quando empurra uma corrente elétrica em um circuito. O gás em um cilindro – a mistura de gases quentes de um motor de automóvel, por exemplo – realiza trabalho ao empurrar o pistão. Podemos identificar um processo que realiza trabalho observando se, pelo menos em princípio, ele é capaz de levantar um peso. A expansão de um gás, por exemplo, pode ser usada para levantar um peso, porque o pistão pode estar ligado ao peso. A corrente elétrica produzida pela bateria pode ser usada para levantar um peso se o circuito inclui um motor elétrico.

O trabalho necessário para mover um objeto até uma certa distância, contra uma força que se opõe, é calculado multiplicando-se a força pela distância:

$$\text{Trabalho} = \text{força} \times \text{distância} \qquad (1)$$

O joule é consistente com a Eq. 1, porque a força é medida em newtons ($1\ \text{N} = 1\ \text{kg·m·s}^{-2}$); logo, as unidades de força × distância são ($\text{kg·m·s}^{-2} \times \text{m} = \text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}$) ou J.

Como vimos na Seção A, a unidade de trabalho e, portanto, de energia, que usamos é o joule, J, com

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}$$

Na termodinâmica, a capacidade de um sistema realizar trabalho – seu conteúdo total de energia – é chamada sua **energia interna**, *U*.

Não podemos medir o valor absoluto da energia interna de um sistema porque ele inclui as energias de todos os átomos, de seus elétrons e dos componentes dos núcleos. O melhor que podemos fazer é medir as *variações* de energia. Se um sistema realiza um trabalho de 15 J, ele

consumiu uma parte da energia armazenada e dizemos que sua energia interna diminuiu 15 J. Para representar essa mudança, escrevemos $\Delta U = -15$ J. Na termodinâmica, o símbolo ΔX significa uma diferença na propriedade X:

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}} \quad (2)$$

Um valor *negativo* de ΔX, como em $\Delta U = -15$ J, significa que o valor de X diminuiu durante a mudança, e um valor *positivo* significa que ele aumentou.

Quando realizamos trabalho *contra* um sistema, sua energia interna aumenta. A compressão de um gás dentro de um recipiente termicamente isolado aumenta sua energia interna, porque um gás quente comprimido pode realizar mais trabalho do que um gás descomprimido, mais frio. A compressão transfere energia para uma mola e, quando totalmente comprimida, ela pode realizar mais trabalho do que no início do processo (Fig. 6.5). Fazer passar uma corrente elétrica por um sistema também é realizar trabalho contra ele, o que fazemos quando carregamos uma bateria. Se realizamos 15 J de trabalho contra um sistema, aumentamos em 15 J sua capacidade de realizar trabalho. Em outras palavras, a energia interna do sistema aumenta 15 J e podemos escrever $\Delta U = +15$ J.

Usamos o símbolo w para representar a energia transferida a um sistema pelo trabalho realizado e, portanto,

$$\Delta U = w \quad (3)$$

desde que nenhum outro tipo de transferência de energia esteja ocorrendo. Se a energia *é transferida para* um sistema como trabalho (por exemplo, pela compressão de um um gás em um recipiente isolado), a energia interna do sistema aumenta e w é positivo. Se a energia *deixa* o sistema como trabalho (por exemplo, permitindo que o gás se expanda novamente), a energia interna do sistema diminui e w é negativo.

Trabalho é a transferência de energia para um sistema por um processo equivalente ao aumento ou ao abaixamento de um peso. A energia interna de um sistema pode ser alterada pela realização de trabalho: $\Delta U = w$.

6.3 Trabalho de Expansão

Um sistema pode realizar dois tipos de trabalho. O primeiro é o **trabalho de expansão** contra uma força externa. Por exemplo, um gás que se expande em um cilindro dotado de um pistão empurra a atmosfera e, portanto, realiza trabalho. O segundo tipo de trabalho é um **trabalho de não-expansão**, isto é, um trabalho que não envolve variação de volume. Uma reação química, por exemplo, realiza trabalho quando provoca um fluxo de corrente elétrica; nossos corpos realizam trabalho quando se movem. A Tabela 6. 1 lista alguns tipos de trabalho que os sistemas podem realizar.

Examinaremos, primeiro, o trabalho de expansão realizado por um sistema formado por um gás em um cilindro. A pressão externa que age na face externa do pistão fornece a força que se opõe à expansão. Suponhamos que a pressão externa é constante, como ocorre quando a atmosfera pressiona o pistão (Fig. 6.6). Precisamos descobrir como o trabalho executado, quando o sistema se expande pelo volume ΔV, se relaciona com a pressão externa, P_{ext}.

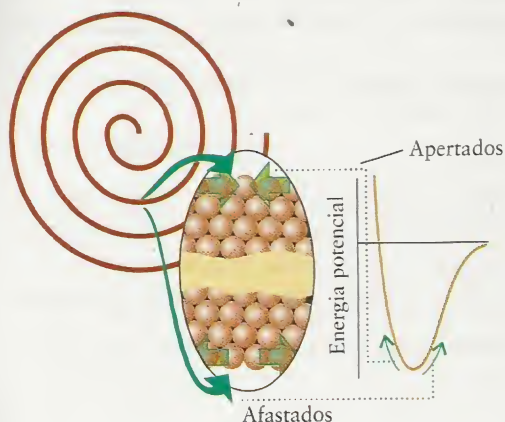



FIGURA 6.5 Quando comprimimos uma mola, a energia potencial dos átomos muda, porque eles são apertados no interior de uma curva e afastados na parte exterior. A energia interna da mola aumenta em conseqüência desse aumento de energia potencial. O gráfico mostra como a energia potencial de um átomo da mola muda de acordo com a distância de seus vizinhos. O ponto mais baixo do gráfico corresponde à mola não-pressionada, na posição de equilíbrio.

Pressão externa, P_{ext}

Variação de volume, ΔV

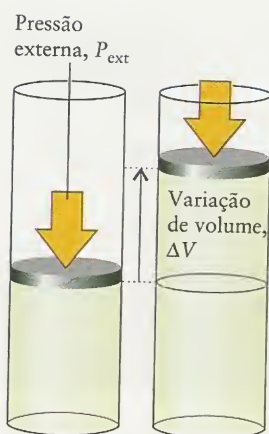



FIGURA 6.6 Um sistema realiza trabalho quando se expande contra uma pressão externa. (a) Um gás em um cilindro com um pistão preso. (b) O pistão é liberado e o gás se expande contra a pressão P_{ext}. O trabalho realizado é proporcional a P_{ext} e à variação de volume, ΔV, que o sistema experimenta.

TABELA 6.1 Variedades de Trabalho

Tipo de trabalho	w	Comentário	Unidades*
expansão	$-P_{ext}\Delta V$	P_{ext} é a pressão externa	Pa
		ΔV é a mudança de volume	m^3
extensão	$f\Delta l$	f é a tensão	N
		Δl é a mudança de comprimento	m
levantamento de peso	$mg\Delta h$	m é a massa	kg
		g é a aceleração da queda livre	$m \cdot s^{-2}$
		Δh é a mudança de altura	m
elétrico	$\phi\Delta q$	ϕ é o potencial elétrico	V
		Δq é a mudança da carga	C
expansão da superfície	$\gamma\Delta A$	γ é a tensão superficial	$N \cdot m^{-1}$
		ΔA é a mudança de área	m^2

*Para o trabalho em joules (J). Observe que 1 N·m = 1 J e que 1 V·C = 1 J.

COMO FAZEMOS ISSO?

Como a pressão é a força aplicada dividida pela área ($P = f/A$), a força que se opõe à expansão é o produto da pressão que atua no lado externo do pistão pela área do pistão ($f = PA$). Portanto, se a pressão externa é P_{ext} e a área do pistão é A, a força que se opõe à expansão é $f = P_{ext}A$. Supondo que o deslocamento do pistão seja d, o trabalho que o sistema realiza é:

$$\text{Trabalho} = d \times P_{ext}A$$

Entretanto, o produto da área pelo deslocamento é igual à variação do volume da amostra:

$$d \times A = \Delta V$$

Portanto, o trabalho realizado na expansão do gás é $P_{ext}\Delta V$. Agora, vamos acertar os sinais segundo nossa convenção. Quando um sistema se expande, ele perde energia como trabalho ou, em outras palavras, se ΔV é positivo, w é negativo. Podemos, portanto, escrever:

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

Vimos que o trabalho de expansão pelo volume ΔV contra uma pressão externa constante P_{ext} é dada por

$$w = -P_{ext}\Delta V \qquad (4)^*$$

Essa expressão aplica-se a todos os sistemas. Em um gás, o processo é mais fácil de visualizar, mas a expressão também se aplica à expansão de líquidos e sólidos. Entretanto, a Eq. 4 *só é aplicável quando a pressão externa é constante* durante a expansão.

Se a pressão externa é 0 (o vácuo), a Eq. 4 afirma que $w = 0$, isto é, *um sistema não realiza trabalho de expansão quando se expande no vácuo*, porque não existem forças que se oponham. Você não realiza trabalho empurrando alguma coisa quando não há resistência. A expansão contra a pressão zero é chamada de **expansão livre**. Não há trabalho executado durante uma expansão livre.

Em unidades SI, a pressão externa é expressa em pascals ($1\ Pa = 1\ kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$, Seção 4.2) e a variação de volume, em metros cúbicos (m^3). O produto de 1 Pa e 1 m^3 é

$$1\ Pa \cdot m^3 = 1\ kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} \times 1 m^3 = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} = 1\ J$$

Portanto, se trabalhamos em pascals e metros cúbicos, o trabalho é dado em joules. Entretanto, poderíamos querer expressar a pressão em atmosferas e o volume em litros. Neste caso, pode ser necessário converter a resposta (em litro-atmosferas) para joules. O fator de conversão é obtido levando-se em conta que $1\ L = 10^{-3}\ m^3$ e 1 atm = 101,325 Pa, exatamente, e, portanto,

$$1\ L \cdot atm = 10^{-3}\ m^3 \times 101\,325\ Pa = 101{,}325\ Pa \cdot m^3 = 101{,}325\ J \text{ (exatamente)}$$

EXEMPLO 6.1 Amostra de exercício: Cálculo do trabalho realizado quando um gás se expande

Suponha que um gás sofre uma expansão de 500 ml (0,500 L) contra uma pressão de 1,20 atm. Qual foi o trabalho realizado na expansão?

SOLUÇÃO Usamos a Eq. 4 para calcular o trabalho e depois convertemos litro-atmosferas em joules.

Etapa 1 Calcule o trabalho realizado, $w = -P_{ext}\Delta V$.

$$w = -(1{,}2\ \text{atm}) \times (0{,}500\ \text{L}) = -0{,}600\ \text{L·atm}$$

Etapa 2 Converta em joules.

$$w = -(0{,}600\ \text{L·atm}) \times \left(\frac{101{,}325\ \text{J}}{1\ \text{L}\cdot\text{atm}}\right) = -60{,}8\ \text{J}.$$

O sinal negativo em $w = -60{,}8$ J significa que a energia interna diminuiu 60,8 J durante a expansão do gás e que o sistema realizou −60,8 kJ de trabalho contra a vizinhança.

TESTE 6.1A A água expande-se ao congelar. Quanto trabalho uma amostra de 100. g de água realiza ao congelar em 0°C e estourar um cano de água que exerce a pressão oposta de 1.070 atm? As densidades da água e do gelo, em 0°C, são 1,00 e 0,92 $g\cdot cm^{-3}$, respectivamente.

[*Resposta*: −0,9 kJ]

TESTE 6.1B Os gases se expandem, nos quatro cilindros de um motor de automóvel, de 0,22 L a 2,2 L durante um ciclo de ignição. Imaginando que o virabrequim exerça uma força constante equivalente à pressão de 9,60 atm sobre os gases, qual é o trabalho realizado pelo motor em um ciclo?

Examinaremos, agora, o caso de um gás que se expande contra uma pressão externa *variável*. Trataremos, em particular, do caso muito importante da expansão "reversível" de um gás ideal. Na linguagem comum, um processo reversível é aquele que pode ocorrer em qualquer direção. O uso comum é refinado na ciência. Na termodinâmica, um **processo reversível** é aquele que pode ser revertido por uma mudança *infinitesimal* de uma variável. Por exemplo, se a pressão externa é exatamente igual à pressão do gás no sistema, o pistão não se move. Se a pressão externa, porém, for reduzida por uma quantidade infinitesimal, o pistão se move para fora. A expansão contra uma pressão externa que difere da pressão do sistema por um valor finito (mensurável) é um **processo irreversível**, no sentido que uma mudança infinitesimal de pressão externa não inverte a direção do movimento do pistão. Por exemplo, se a pressão do sistema é 2,0 atm em um determinado momento da expansão e a pressão externa é 1,0 atm, então, uma mudança infinitesimal nesta última não converte expansão em compressão. Os processos reversíveis são da maior importância na termodinâmica e nós iremos encontrá-los muitas vezes.

Suponha que quiséssemos realizar uma expansão reversível e *isotérmica*. Pode-se manter constante a temperatura, garantindo o contato térmico do sistema com um banho de água em temperatura constante durante toda a expansão. Isso significa que qualquer pequena queda de temperatura que acompanhe uma expansão infinitesimal será imediatamente compensada por um influxo de energia na forma de calor. Em uma expansão isotérmica, a pressão do gás diminui à medida que ele se expande (lei de Boyle); logo, para que a expansão isotérmica seja reversível, a pressão externa deve reduzir-se gradualmente com a variação de volume (Fig. 6.7). Para calcular o trabalho, temos que levar em conta a redução gradual na pressão externa e, em conseqüência, a força contrária que muda.

FIGURA 6.7 Quando um gás se expande reversivelmente, a pressão externa se iguala à pressão do gás em cada estágio da expansão. Esse arranjo (quando as etapas correspondentes ao aumento no volume são infinitesimais) realiza o trabalho máximo (a área sob a curva).

COMO FAZEMOS ISSO?

Para calcular o trabalho da expansão reversível e isotérmica de um gás, temos de usar o cálculo integral, começando pela Eq. 4 escrita para uma variação infinitesimal de volume:

$$dw = -P_{ext}dV$$

Como a pressão externa é igual à pressão do gás, P, durante toda a expansão reversível, a expressão para dw torna-se

$$dw = -PdV$$

Em cada etapa do processo, a pressão do gás relaciona-se com o volume pela lei dos gases ideais, $PV = nRT$. Logo, podemos escrever

$$dw = -\frac{nRT dV}{V}$$

O trabalho total realizado é a soma dessas contribuições infinitesimais quando o volume muda do valor inicial até o estado final. Isso significa que o trabalho executado é dado pela seguinte integral:

$$w = -\int_{V_{\text{inicial}}}^{V_{\text{final}}} \frac{nRT dV}{V} = -nRT \int_{V\text{inicial}}^{V_{\text{final}}} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

A temperatura T retirada da integral porque a expansão é isotérmica e T é constante durante o processo. A linha final fez uso da integral padrão

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante}$$

Área = trabalho realizado pelo sistema

Pressão, P

V_{inicial} V_{final}

Volume, V

FIGURA 6.8 O trabalho realizado pelo sistema é igual à área sob a curva do gráfico de pressão externa em função do volume. O trabalho feito *contra* o sistema é igual ao inverso da área.

Vimos que, no caso de um gás ideal, o trabalho da expansão isotérmica reversível do volume V_{inicial} até o volume V_{final} é

$$w = -nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} \qquad (5)^*$$

em que n é a quantidade de gás (em mols) no recipiente e T é a temperatura. Pode-se ver que, para os volumes inicial e final dados, realiza-se mais trabalho quando a temperatura é alta do que quando ela é baixa. A razão é que uma temperatura alta corresponde a uma pressão alta de gás; logo, a pressão externa deve ser maior, para garantir a reversibilidade, e a expansão se dá contra uma força oposta maior. Uma interpretação gráfica da Eq. 5 é que, ignorando o sinal, o trabalho realizado por um sistema que se expande é igual à *área* sob a isoterma do gás ideal que está entre os volumes inicial e final (Fig. 6.8).

O trabalho realizado por qualquer sistema sobre a vizinhança durante uma expansão contra uma pressão constante é calculado pela Eq. 4. No caso da expansão isotérmica reversível de um gás ideal, o trabalho é calculado pela Eq. 5. Um processo reversível é um processo que pode ser invertido pela variação infinitesimal de uma variável.

6.4 Calor

A energia interna de um sistema, isto é, sua capacidade de realizar trabalho, também pode ser alterada pela troca de energia com a vizinhança na forma de calor. *Calor* é um termo comum que em termodinâmica tem um significado especial. Em termodinâmica, **calor** é a energia transferida em conseqüência de uma diferença de temperatura. A energia flui na forma de calor de uma região de temperatura alta para uma região de temperatura baixa. Portanto, em um sistema cujas paredes não são isolantes térmicos, se o sistema está mais frio do que a vizinhança, a energia flui da vizinhança para o sistema e a energia interna do sistema aumenta.

Representamos a energia transferida *para* um sistema como q. Portanto, quando a energia interna de um sistema se altera por transferência de energia na forma de calor, temos

$$\Delta U = q \qquad (6)$$

A energia transferida na forma de calor é medida, como qualquer forma de energia, em joules, J. Entretanto, uma unidade de energia que ainda é muito usada em bioquímica e campos correlatos é a **caloria** (cal). Na definição original, 1 cal correspondia à energia necessária para elevar de 1°C a temperatura de 1 g de água. A definição moderna é

$$1 \text{ cal} = 4{,}184 \text{ J (exatamente)}$$

Essa relação exata define a caloria em termos de joules. O joule é a unidade fundamental.

A **caloria nutricional**, Cal, corresponde a 1 quilocaloria (kcal); logo, é importante verificar que unidades estão sendo usadas quando se trata do conteúdo energético de alimentos.

O sinal de q indica se o calor entrou ou saiu do sistema. Se entra energia no sistema na forma de calor, a energia interna aumenta e q é positivo. Se energia deixa o sistema na forma de calor, a energia interna diminui e q é negativo. Assim, se 10 J de energia entram no sistema como resultado de uma diferença de temperatura, escrevemos $q = +10$ J e, se nenhum trabalho for realizado, $\Delta U = +10$ J. Se 10 J deixam o sistema, $q = -10$ J e $\Delta U = -10$ J.

Qualquer energia que deixa o sistema na forma de calor, como, por exemplo, a energia liberada durante a combustão, é absorvida pela vizinhança e vice-versa. Portanto, se usamos q para representar a energia transferida na forma de calor da vizinhança para o sistema e q_{viz} para representar a energia transferida na forma de calor do sistema para a vizinhança, as duas quantidades relacionam-se como $q = -q_{viz}$. Se a energia transferida para o sistema é, por exemplo, 10 kJ, $q = +10$ kJ. Essa energia teve de vir da vizinhança na forma de calor; logo, $q_{viz} = -10$ kJ. Segue-se que ao medir o calor que entra ou sai da vizinhança, estamos determinando, indiretamente, o calor que sai ou entra no sistema.

Um processo que libera calor para a vizinhança é chamado de **processo exotérmico**. As reações mais comuns – e todas as combustões, como as usadas nos meios de transporte e no aquecimento – são exotérmicas (Fig. 6.9). As reações que absorvem calor da vizinhança são menos comuns. Um processo que absorve calor é chamado de **processo endotérmico** (Fig. 6.10). Certos processos físicos comuns são endotérmicos. Um exemplo é a vaporização, que é endotérmica porque é necessário fornecer calor para afastar as moléculas de um líquido umas das outras. A dissolução de nitrato de amônio em água também é endotérmica. Aliás, esse é o processo empregado nas ataduras frias usadas em ferimentos de atletas.

Calor é a transferência de energia que ocorre em conseqüência de uma diferença de temperatura. Quando energia é transferida somente na forma de calor, $\Delta U = q$.

FIGURA 6.9 A reação termita é tão exotérmica que funde o metal que ela produz; é usada para soldar trilhos de estrada de ferro. Aqui, o metal alumínio reage com óxido de ferro(III), Fe_2O_3, produzindo uma chuva de faíscas de ferro fundido.

Media Link Lab Vídeo Figura 6.9 Reação termita

6.5 Medida do Calor

É possível medir a energia transferida para um sistema na forma de calor, se soubermos a **capacidade calorífica** do sistema, C, isto é, a razão entre o calor fornecido e o aumento de temperatura que ele provoca.

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

Conhecida a capacidade calorífica, pode-se medir a variação de temperatura, ΔT, do sistema e, então, calcular o calor fornecido usando a equação $q = C\Delta T$.

A capacidade calorífica é uma propriedade extensiva: quanto maior for a amostra, mais calor é necessário para aumentar sua temperatura e, portanto, maior sua capacidade calorífica (Fig. 6.11). É comum, portanto, registrar a **capacidade calorífica específica** (freqüentemente chamada de "calor específico"), C_s, que é a capacidade calorífica dividida pela massa da amostra ($C_s = C/m$) ou a **capacidade calorífica molar**, C_m, que é a capacidade calorífica dividida pela quantidade (em mols) da amostra ($C_m = C/n$). Por exemplo, a capacidade calorífica específica da água é 4,184 $J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$ e sua capacidade calorífica molar é 75 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$. A Tabela 6.2 lista as capacidades caloríficas específica e molar de algumas substâncias comuns.

FIGURA 6.10 A reação endotérmica entre o tiocianato de amônio, NH_4SCN, e o hidróxido de bário octa-hidratado, $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$, absorve uma grande quantidade de calor e pode provocar o congelamento do vapor de água na parte externa do becher.

Media Link Lab Vídeo Figura 6.10 Reação endotérmica entre sólidos

TABELA 6.2 Capacidades Caloríficas Específicas e Molares de Materiais Comuns*

Material	Capacidade calorífica específica ($J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$)	Capacidade calorífica molar ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)
ar	1,01	—
benzeno	1,05	136
latão	0,37	—
cobre	0,38	33
etanol	2,42	111
vidro (Pyrex)	0,78	—
granito	0,80	—
mármore	0,84	—
polietileno	2,3	—
aço inoxidável	0,51	—
água: sólida	2,03	37
líquida	4,184	75
vapor	2,01	34

*Outros dados estão disponíveis nos Apêndices 2A e 2D. Os dados apresentados pressupõem pressão constante. As capacidades caloríficas específicas usam, comumente, unidades em graus Celsius, e as capacidades caloríficas molares usam kelvins. Todos os valores, exceto o do gelo, são considerados a 25°C.

Calor

Calor

Antes Depois Temperatura

Antes Depois Temperatura

FIGURA 6.11 A capacidade calorífica de um objeto determina a mudança de temperatura produzida por uma dada quantidade de calor: um objeto com grande capacidade calorífica requer muito calor, para que ocorra um determinado aumento de temperatura. A capacidade calorífica é uma propriedade extensiva; logo, um objeto grande (parte inferior da ilustração) tem capacidade calorífica maior do que um objeto pequeno (parte superior) feito com o mesmo material. A capacidade calorífica também depende, em geral, da temperatura.

A transferência de energia na forma de calor é medida com um **calorímetro**, um dispositivo no qual o calor transferido é monitorado pela variação de temperatura que ele provoca, usando-se a capacidade calorífica do calorímetro, C_{cal}, para converter a mudança de temperatura em calor produzido

$$q_{cal} = C_{cal}\Delta T$$

Um calorímetro pode ser simplesmente um vaso imerso em um banho de água, equipado com um termômetro. A capacidade calorífica é medida fornecendo-se uma quantidade de calor conhecida e registrando o aumento de temperatura observado. Esse processo é chamado de "calibração" do calorímetro. O Exemplo 6.2, na Seção 6.6, e o Exemplo 6.5, na Seção 6.14, ilustram o processo.

A capacidade calorífica de um objeto é a razão entre o calor fornecido e o aumento de temperatura observado. A transferência de calor é medida com um calorímetro calibrado.

6.6 Primeira Lei

Até agora, examinamos separadamente a transferência de energia na forma de trabalho ou de calor. Entretanto, em muitos processos, a energia interna de um sistema muda em conseqüência do trabalho e do calor. Por exemplo, quando uma centelha acende a mistura de vapor de gasolina e ar no motor de um automóvel em movimento, o vapor queima e se expande, transferindo energia para a vizinhança na forma de calor e de trabalho. Em geral, a variação de energia interna de um sistema é o resultado dos dois tipos de transferência. Combinando as Eqs. 4 e 6, temos

$$\Delta U = q + w \qquad (8)^*$$

Essa expressão resume o fato experimental de que o calor e o trabalho são formas de transferência de energia e, portanto, de variação da energia interna de um sistema (sua energia total).

TESTE 6.2A Um motor de automóvel realiza 520. kJ de trabalho e perde 220. kJ de energia como calor. Qual é a variação da energia interna do motor? Trate o motor, o combustível e os gases do escapamento como um sistema fechado.

[*Resposta*: –740 kJ]

TESTE 6.2B Um sistema foi aquecido usando-se 300. J de calor, mas sua energia interna caiu 150 J (logo, $\Delta U = -150$ J). Calcule w. O sistema realizou trabalho ou foi o contrário?

É um fato experimental – um fato baseado em milhares de experimentos – que não podemos usar um sistema para realizar trabalho, isolá-lo por algum tempo e, ao voltar a ele, encontrar sua energia interna no mesmo valor original. A evidência experimental dessa observação inclui o fato de que ninguém – embora tenha sido usada muita imaginação e fraude – conseguiu construir uma "máquina de movimento perpétuo", isto é, um mecanismo que produz trabalho sem usar combustível. Em outras palavras, a Eq. 8 é uma declaração *completa* de como se comporta a energia interna de um sistema fechado. A única forma de mudar a energia interna de um sistema fechado é transferir energia para ele como calor ou trabalho. Se o sistema está isolado, nem isso é possível e a energia interna não pode mudar. Essa observação é conhecida como a **primeira lei da termodinâmica**, que declara:

A primeira lei está relacionada fortemente à conservação de energia (Seção A), mas vai além. O conceito de calor não se aplica às partículas isoladas tratadas na mecânica clássica.

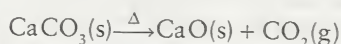
A energia interna de um sistema isolado é constante.

A lei é a base da **calorimetria**, isto é, o uso de um calorímetro para estudar as trocas de calor em sistemas. O calorímetro e seu conteúdo formam um sistema isolado e todo o calor retirado (ou fornecido) pelo processo é absorvido (ou liberado) pelo calorímetro.

Podemos agora começar a aplicar a primeira lei. Para fazê-lo, precisamos saber que tipo de sistema estamos estudando. Em um sistema isolado, não pode haver variação de energia e $\Delta U = 0$. Se o sistema tem paredes **adiabáticas**, ou seja, paredes que não transmitem calor, a energia só pode ser transferida na forma de trabalho. As paredes que permitem a transferência de energia na forma de calor são chamadas de **diatérmicas**. Um frasco de vidro comum é um vaso diatérmico.

A palavra *adiabática* vem do grego e significa "que não passa através de".

Suponhamos que uma reação química ocorre no interior de um frasco rígido selado e com paredes diatérmicas. Podemos pensar em um pouco de carbonato de cálcio que se decompõe em óxido de cálcio e dióxido de carbono em um recipiente cuja temperatura é alta:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Um gás é produzido, mas, como as paredes são rígidas, o sistema não pode realizar o trabalho de expansão. Em outras palavras, *um sistema mantido em volume constante não pode realizar trabalho de expansão*. Vamos supor, também, que o sistema não pode realizar outros tipos de trabalho – por exemplo, a reação não ocorre dentro de uma célula elétrica, logo, não pode realizar um trabalho elétrico. Como o sistema não realiza nem trabalho de expansão nem qualquer outro tipo de trabalho, sabemos que $w = 0$. Portanto, de acordo com a primeira lei, e especificamente com a Eq.8, qualquer variação de energia interna do sistema provém da transferência de energia na forma de calor entre o sistema e a vizinhança, e podemos escrever:

Em volume constante: $\Delta U = q$ (9)*

Essa equação significa que podemos medir a variação da energia interna de um sistema, em volume constante, que não realiza trabalho de qualquer tipo, pelo monitoramento da troca de energia entre ele e a vizinhança na forma de calor. Por exemplo, se a decomposição de alguns gramas de carbonato de cálcio em um frasco rígido fechado absorve 16 kJ de energia da vizinhança na forma de calor ($q = +16$ kJ), podemos concluir que $\Delta U = +16$ kJ.

Observe que o sinal + é usado explicitamente para valores positivos.

EXEMPLO 6.2 Determinação da variação de energia interna de uma reação

Uma reação em um calorímetro de volume constante que contém 0,100 L de solução libera 1,78 kJ de calor e a temperatura aumenta 3,65°C. Em seguida, 50. mL de 0,20 M HCl(aq) e 50. mL de 0,20 M NaOH(aq) foram misturados no mesmo calorímetro e a temperatura subiu 1,26°C. Qual é a variação da energia interna da reação de neutralização?

ESTRATÉGIA Em primeiro lugar, calibre o calorímetro calculando sua capacidade calorífica a partir das informações da primeira reação, $C_{cal} = q_{cal}/\Delta T$. Use o valor da capacidade calorífica para converter em variação de energia da reação o aumento de temperatura provocado pela reação de neutralização. Nessa etapa, use a mesma equação, rearranjada a $q_{cal} = C_{cal}/\Delta T$, porém, agora, ΔT é a variação de temperatura observada durante a reação. Encontre q para a mistura de reação a partir de $q = -q_{cal}$. Como não é possível ocorrer trabalho de expansão, $\Delta U = q$. Logo, podemos usar

$$\Delta U = q = -q_{cal} = -C_{cal}\,\Delta T$$

Note que o calorímetro contém o mesmo volume de líquido nos dois casos. Como as soluções diluídas em água têm aproximadamente a mesma capacidade calorífica da água pura, considere que a capacidade calorífica é a mesma obtida na calibração.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Determine a capacidade calorífica do calorímetro a partir de $C_{cal} = q_{cal}/\Delta T$.

$$C_{cal} = \frac{1{,}78\ \text{kJ}}{3{,}65°\ \text{C}} = \frac{1{,}78}{3{,}65}\text{kJ}\cdot(°\text{C})^{-1}$$

Etapa 2 Determine q para a reação de neutralização a partir de $q = -C_{cal}/\Delta T$

$$q = -\left(\frac{1{,}78}{3{,}65}\text{kJ}\cdot(°\text{C})^{-1}\right)\times(1{,}26°\text{C}) = -0{,}614\ \text{kJ}$$

Como o processo ocorre em volume constante, $\Delta U = q = -0{,}614$ kJ. O sinal negativo indica que a reação é exotérmica.

TESTE 6.3A Um pouco de carbonato de cálcio foi colocado no mesmo calorímetro e 0,100 L de ácido clorídrico diluído foi adicionado. A temperatura do calorímetro subiu 3,57°C. Qual é o valor de q?

[*Resposta*: −1,74 kJ]

TESTE 6.3B Um calorímetro foi calibrado pela mistura de duas soluções em água. O volume de cada uma era 0,100 L. O calor liberado pela reação foi 4,16 kJ e a temperatura do calorímetro subiu 3,24°C. Calcule a capacidade calorífica desse calorímetro se ele contiver 0,200 L de água.

A primeira lei da termodinâmica estabelece que a energia interna de um sistema isolado é constante. No caso de um sistema que não é isolado, $\Delta U = q + w$. Em volume constante: $\Delta U = q$.

6.7 Funções de Estado

A energia interna é uma **função de estado**, uma propriedade cujo valor depende somente do estado atual do sistema e é independente da maneira pela qual o estado foi atingido. A energia interna de um becher de água, em 25°C, é a mesma, não depende da sua história. A temperatura é outra função de estado. As funções de estado podem ser intensivas ou extensivas: a temperatura é uma função de estado intensiva e a energia interna é uma função de estado extensiva.

A importância das funções de estado na termodinâmica é que *se o sistema muda de um estado a outro, a variação da função de estado não depende de como a mudança foi feita.* Uma função de estado é como a altitude em uma montanha (Fig. 6.12). Podemos escolher vários caminhos diferentes entre dois pontos da montanha, mas a mudança de altitude entre os dois pontos será sempre a mesma, independentemente do caminho. Da mesma forma, se aumentamos a temperatura de 100 g de água, originalmente em 25°C, até 60°C, a energia interna variará uma certa quantidade. Se, todavia, aquecermos a mesma massa de água, em 25°C, até a temperatura de fervura, deixarmos vaporizar toda a água, deixarmos condensar o vapor e resfriarmos até 60°C, a variação total da energia interna é exatamente a mesma do processo anterior.

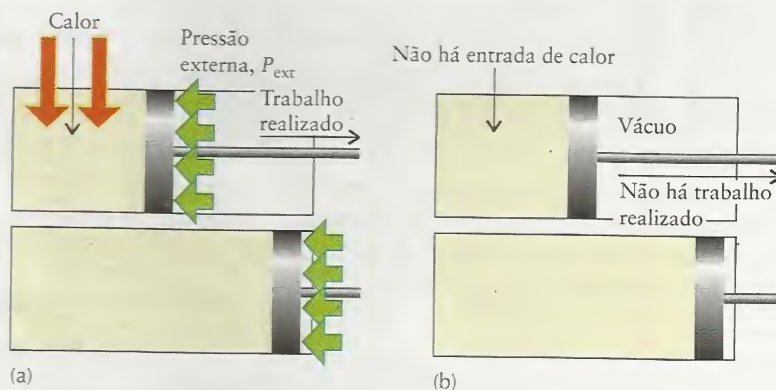
O trabalho realizado pelo sistema *não* é uma função de estado. Ele depende de como a mudança foi produzida. Por exemplo, poderíamos deixar um gás, em 25°C, expandir-se, em temperatura constante, até 100 cm^3 de duas maneira diferentes. No primeiro experimento, o gás poderia empurrar um pistão e realizar uma certa quantidade de trabalho contra uma força externa. No segundo, o gás poderia empurrar um pistão no vácuo e não realizar trabalho, porque não existe uma força oposta (Fig. 6.13). A mudança de estado é a mesma em cada caso, mas o trabalho realizado pelo sistema é diferente: no primeiro caso, w é diferente de zero; no segundo caso, w é igual a zero. De fato, até mesmo a linguagem cotidiana sugere que o trabalho não é uma função de estado, porque nunca falamos de um sistema como possuindo uma certa quantidade de "trabalho". Exatamente por essa razão sempre escrevemos o trabalho realizado como w, e não como Δw, que implicaria uma diferença entre dois "trabalhos".

Da mesma forma, o calor não é uma função de estado. A energia transferida a um sistema na forma de calor depende de como a mudança é produzida. Suponhamos, por exemplo, que desejamos aquecer 100 g de água de 25°C a 30°C. Uma possibilidade seria fornecer energia na forma de calor, usando um aquecedor elétrico. O calor necessário pode ser calculado a partir da capacidade calorífica específica da água: $q = (4{,}184\ J{\cdot}°C^{-1}{\cdot}g^{-1}) \times (100\ g) \times (5°C) = +2\ kJ$. Outra, seria agitar a água vigorosamente com pás até que 2 kJ fossem transferidos. Neste último caso, toda a energia requerida é transferida como trabalho e não como calor. Assim, no primeiro caso, $q = +2$ kJ; e, no segundo caso, $q = 0$. Entretanto, o estado final do sistema é o mesmo em cada caso. Como o calor não é uma função de estado, não deveríamos falar de um sistema como possuindo uma certa quantidade de "calor". Como no caso do trabalho, nós escrevemos a energia transferida na forma de calor como q, não Δq.

Como a energia interna é uma função de estado, podemos escolher qualquer caminho conveniente entre os estados inicial e final de um sistema e calcular ΔU para aquele caminho. O resultado terá o mesmo valor de ΔU que teria o caminho verdadeiro entre os dois estados, mesmo que este último seja tão complicado que não seja possível calcular ΔU. Para um gás ideal, é importante saber que a energia interna depende somente da temperatura e é independente do volume. Portanto, para a expansão ou compressão isotérmica de um gás ideal, $\Delta U = 0$.

A base molecular dessa relação está descrita na Seção 6.8.

FIGURA 6.12 (a) A altitude de uma localidade, em uma montanha, é como uma propriedade termodinâmica de estado: não importa que caminho você escolha entre dois pontos, a mudança de altitude resultante é a mesma. (b) A energia interna é uma propriedade de estado: se um sistema varia do estado A ao estado B (como no esquema acima), a mudança de energia livre é a mesma, qualquer que seja o caminho – a seqüência de mudanças físicas ou químicas – entre os dois estados.

FIGURA 6.13 Dois caminhos diferentes entre os mesmos estados inicial e final. (a) O gás realiza trabalho na expansão isotérmica. Como flui calor para o sistema para compensar a energia perdida como trabalho, a temperatura permanece constante. (b) O gás não realiza trabalho porque se expande isotermicamente no vácuo. Como a energia interna é uma função de estado, a variação de energia interna é a mesma nos dois processos: $\Delta U = 0$ para a expansão isotérmica de um gás ideal por qualquer caminho. A troca de trabalho e calor, entretanto, é diferente em cada caso.

EXEMPLO 6.3 Cálculo do trabalho, calor e variação de energia interna de um gás ideal

Suponha que 1,00 mol de moléculas de um gás ideal, em 292 K e 3,00 atm, sofra uma expansão de 8,00 L a 20,00 L e atinja a pressão final por dois caminhos diferentes. (a) O caminho A é uma expansão isotérmica reversível. (b) O caminho B tem duas partes. Na etapa 1, o gás é esfriado em volume constante até que a pressão atinja 1,20 atm. Na etapa 2, ele é aquecido e se expande contra uma pressão constante igual a 1,20 atm até que o volume atinja 20,00 L e $T = 292$ K. Determine o trabalho realizado, o calor transferido e a troca de energia interna (w, q e ΔU) para os dois caminhos.

ESTRATÉGIA É uma boa idéia começar por fazer um diagrama de cada processo (Fig. 6.14). (a) Para uma expansão isotérmica reversível, usamos a Eq. 5 para calcular w. Espera-se que w seja negativo, porque perde-se energia quando trabalho é realizado. Não existem forças intermoleculares em um gás ideal; logo, a energia interna não muda quando ele se expande isotermicamente: $\Delta U = 0$. (b) Na etapa 1, o volume não muda; logo, não há trabalho realizado ($w = 0$). A etapa 2 é um processo em pressão constante; logo, usamos a Eq 4 para calcular w. Como a energia interna é uma função de estado e como os estados inicial e final são os mesmos em ambos os caminhos, ΔU do caminho B é igual ao do caminho A. Nos dois casos, pode-se determinar q para o caminho total, a partir de $\Delta U = q + w$. Use 1 L·atm = 101,325 J para converter litro-atmosferas em joules.

SOLUÇÃO (a) De $w = -nRT \ln \dfrac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$

$$w = -(1{,}00 \text{ mol}) \times (8{,}3145 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (292 \text{ K}) \times \ln\left(\frac{20{,}00}{8{,}00}\right)$$

$$= -2{,}22 \times 10^3 \text{ J} = -2{,}22 \text{ kJ}$$

(b) De $\Delta U = q + w = 0$,

$$q = -w = +2{,}22 \text{ kJ}$$

Etapa 1 O volume não muda.	$w = 0$
Etapa 2 De $w = -P_{\text{ext}}\Delta V$,	$w = -(1{,}20 \text{ atm}) \times (20{,}00 - 8{,}00) \text{ L} = -14{,}4 \text{ L·atm}$
Converta litro-atmosferas para joules.	$w = -(14{,}4 \text{ L·atm}) \times \left(\dfrac{101{,}325 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}}\right) = -1{,}46 \times 10^3 \text{ J} = -1{,}46 \text{ kJ}$
Calcule o trabalho total para o caminho B.	$w = 0 + (-1{,}46) \text{ kJ} = -1{,}46 \text{ kJ}$
De $\Delta U = q + w = 0$,	$q = -w = +1{,}46 \text{ kJ}$

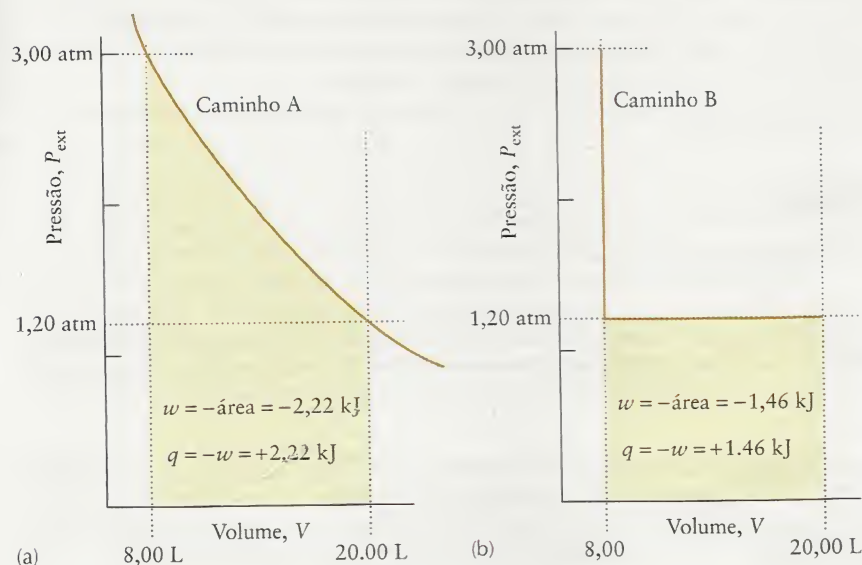



FIGURA 6.14 (a) No caminho reversível, o trabalho realizado é relativamente grande ($w = -2{,}22$ kJ). Como a variação de energia interna é zero, o calor flui para o sistema para manter constante a temperatura e a energia interna. Assim, $q = +2{,}22$ kJ. (b) No caminho irreversível, o trabalho realizado também é igual ao inverso da área sob a curva e, para esse caminho ele é relativamente pequeno ($w = -1{,}46$ kJ). O calor que flui para o sistema, levando em conta a saída de calor na etapa de resfriamento e a entrada de calor na expansão, é $q = +1{,}46$ kJ.

Media Link **Animação** Figura 6.14 Trabalho de expansão reversível, isotérmica de um gás ideal.

Menos trabalho é feito no caminho B do que no caminho A, porque a força em oposição é maior durante a expansão reversível do que durante a expansão em pressão constante. O fato de o trabalho ser diferente confirma que trabalho não é uma função de estado. Da mesma forma, o fato de o calor absorvido em cada caminho ser diferente confirma que o calor transferido não é uma função de estado. No todo, a mudança de estado que ocorre no caminho B é a mesma que ocorre no caminho A. Sabemos que $\Delta U = 0$, independentemente do caminho, desde que o gás seja ideal. Em resumo,

	ΔU	q	w
Pelo caminho reversível:	0	+2,22 kJ	−2,22 kJ
Pelo caminho irreversível:	0	+1,46 kJ	−1,46 kJ

TESTE 6.4A Suponha que 2,00 mol CO_2, tratado como um gás ideal, em 2,00 atm e 300 K, são comprimidos isotérmica e reversivelmente até a metade do volume original, antes de serem usados para carbonatar a água. Calcule w, q e ΔU.

[*Resposta*: $w = +3,46$ kJ; $q = -3,46$ kJ; $\Delta U = 0$]

TESTE 6.4B Suponha que 1,00 kJ de energia é transferida na forma de calor a oxigênio em um cilindro dotado de um pistão. A pressão externa é 2,00 atm. O oxigênio se expande de 1,00 L a 3,00 L contra essa pressão constante. Calcule w e ΔU do processo completo.

Uma função de estado depende somente do estado em que se encontra o sistema. A mudança na função de estado entre dois estados é independente do caminho entre eles. A energia interna é uma função de estado. O trabalho e o calor não são.

6.8 Interlúdio Molecular: A Origem da Energia Interna

A energia interna é a energia armazenada em um sistema como energia cinética e energia potencial. Vimos, na Seção A, que a energia cinética decorre do movimento, isto é, quanto mais rapidamente a molécula se mover, maior será sua energia cinética. Ao aquecer um gás, a velocidade média das moléculas aumenta. Ao realizar trabalho contra um gás em um recipiente isolado, as moléculas também passam a se mover mais rapidamente. O aumento da velocidade média das moléculas do gás corresponde a um aumento da energia cinética total das moléculas e, portanto, a um aumento da energia interna do gás. Vimos (na Seção 4.13) que a velocidade média das moléculas de um gás é uma indicação da temperatura; logo, o aumento da energia interna corresponde a uma elevação da temperatura. *Um sistema em temperatura mais alta tem sempre energia interna maior do que o mesmo sistema em uma temperatura mais baixa.*

As moléculas de um gás podem se mover de várias maneiras diferentes e cada modo de movimento contribui para a energia (Fig. 6.15). A energia cinética de um átomo ou molécula ao se deslocar através do espaço é chamada de **energia cinética translacional.** As moléculas (mas não os átomos) também podem armazenar **energia cinética rotacional,** originária do movimento de rotação. Um terceiro modo de as moléculas armazenarem energia cinética é a oscilação de seus átomos uns em relação aos outros. Essa contribuição é chamada de **energia cinética vibracional.** Como, porém, a maior parte das moléculas não está vibracionalmente excitada na temperatura ambiente, podemos ignorar esse modo, por enquanto.

A contribuição dos movimentos translacionais e rotacionais para a energia interna pode ser estimada a partir da temperatura.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para estimar a contribuição de um modo de movimento à energia cinética de um gás real, usamos um teorema da mecânica clássica. Em primeiro lugar, temos de saber que uma "contribuição quadrática" para a energia é uma expressão que depende do quadrado da velocidade ou de um deslocamento, como em $\frac{1}{2}mv^2$ para o caso da energia translacional. O **teorema da equipartição** (que não será deduzido aqui) estabelece que *o valor médio de cada contribuição quadrática*

(a) $\frac{1}{2}kT$ $\frac{1}{2}kT$ $\frac{1}{2}kT$

(b) $\frac{1}{2}kT$ $\frac{1}{2}kT$

(c) $\frac{1}{2}kT$ $\frac{1}{2}kT$ $\frac{1}{2}kT$

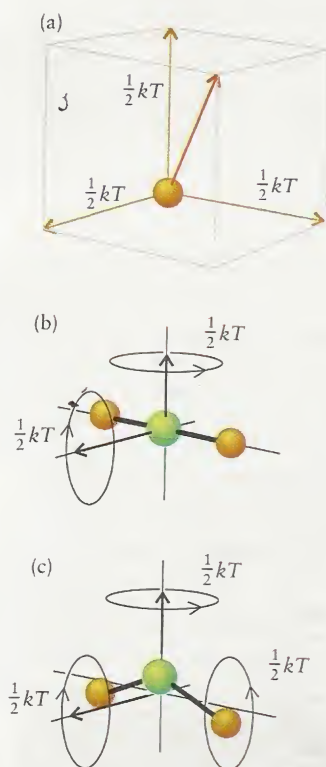



FIGURA 6.15 Modos translacionais e rotacionais de átomos e moléculas, e respectivas energias médias de cada modo, na temperatura T. (a) Um átomo ou molécula pode experimentar movimentos de translação em três dimensões. (b) Uma molécula linear também pode girar em torno de dois eixos perpendiculares à linha dos átomos. (c) Uma molécula não-linear pode rodar em torno de três eixos perpendiculares.

para a energia de uma molécula de uma amostra na temperatura T é igual a $\frac{1}{2}kT$. Nessa expressão simples, k é a constante de Boltzmann, uma constante fundamental cujo valor é $1{,}38066 \times 10^{-23}$ J·K^{-1}. A constante de Boltzmann está relacionada com a constante dos gases por $R = N_A k$, em que N_A é a constante de Avogadro. O teorema da equipartição é um resultado da mecânica clássica, portanto podemos usá-lo para os movimentos translacional e rotacional das moléculas na temperatura ambiente e acima dela, onde a quantização não é importante, mas não podemos usá-lo com segurança para o movimento vibracional, exceto em altas temperaturas. Os próximos comentários, portanto, aplicam-se somente aos movimentos translacional e rotacional.

Uma molécula pode se mover através do espaço ao longo de qualquer uma de três dimensões e, por isso, dizemos que ela tem três graus de liberdade de translação, cada um dos quais dá uma contribuição quadrática para a energia. Em conseqüência do teorema da equipartição, a energia média translacional de uma molécula em uma amostra na temperatura T é $3 \times \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$. A contribuição para a energia interna molar é, portanto, N_A vezes esse valor, ou

$$U_m(\text{translação}) = \tfrac{3}{2}N_A kT = \tfrac{3}{2}RT$$

Como $RT = 2{,}48$ kJ·mol^{-1}, em 25°C, o movimento translacional das moléculas de gás contribui com cerca de 3,72 kJ·mol^{-1}para a energia interna molar da amostra, em 25°C. Além das energias devidas à estrutura interna dos átomos, essa é a única contribuição de um movimento à energia interna de um gás monoatômico, como o argônio ou outro gás nobre.

Obtivemos essencialmente a mesma expressão por meio de um argumento diferente na Seção 4.13, quando discutimos a teoria cinética dos gases.

As *moléculas lineares*, como o dióxido de carbono e o etino (acetileno), bem como quaisquer moléculas diatômicas, podem rotar em torno dos dois eixos perpendiculares à linha que une os átomos e têm, portanto, dois modos de movimento de rotação. Sua energia rotacional média é, portanto, $2 \times \frac{1}{2}kT = kT$ e a contribuição para a energia interna molar é N_A vezes esse valor:

$$U_m(\text{rotação, linear}) = RT$$

ou cerca de 2,48 kJ·mol^{-1}, em 25°C. A contribuição total do movimento para a energia interna de um gás de moléculas lineares é a soma das contribuições dos movimentos translacional e rotacional, ou $\frac{5}{2}RT$, isto é, cerca de 6,20 kJ·mol^{-1}, em 25°C.

Moléculas não-lineares, como a água, o metano ou o benzeno, podem rodar em torno de qualquer um dos três eixos perpendiculares; logo, têm três modos de movimento de rotação. A energia rotacional média dessas moléculas é, portanto, $3 \times \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$. A contribuição da rotação para a energia interna molar do gás de moléculas não-lineares é, portanto,

$$U_m(\text{rotação, não-linear}) = \tfrac{3}{2}RT$$

Em 25°C, a contribuição da rotação para a energia é 3,72 kJ·mol^{-1}(igual à do movimento de translação) e a contribuição total do movimento para as moléculas não-lineares é, portanto $3RT$, ou cerca de 7,44 kJ·mol^{-1}, em 25°C.

Também podem ocorrer mudanças de energia interna quando a energia potencial dos átomos e moléculas varia. A molécula de um gás ideal tem energia potencial zero, porque sua energia não é afetada pela distância de outras moléculas da amostra. Portanto, a compressão e a expansão de um gás ideal não modificam a energia potencial das moléculas. Assim, *para um gás ideal, a energia interna é independente do volume e só depende da temperatura.* Segue-se que para um processo isotérmico, $\Delta U = 0$ para um gás ideal. As moléculas de um gás real, de um líquido ou de um sólido, entretanto, interagem com seus vizinhos e a energia potencial contribui para a energia interna. Quando apertamos uma bola de borracha, fazemos as moléculas ficarem mais próximas, sua energia potencial aumenta, e a energia interna da bola aumenta. Em outras palavras, quando realizamos trabalho contra o sistema (comprimindo a borracha), sua energia interna (sua capacidade de realizar trabalho voltando à forma original) aumenta.

Vimos, na Seção A, que a energia potencial é a energia devida à posição.

A energia interna das moléculas é armazenada na forma de energias cinética e potencial. O teorema da equipartição pode ser usado para estimar as contribuições translacional e rotacional para a energia interna de um gás ideal.

ENTALPIA

Em um sistema com volume constante, no qual nenhum trabalho de expansão é realizado, a variação na energia interna é igual à energia fornecida ao sistema na forma de calor ($\Delta U = q$, em volume constante). Em química, entretanto, estamos mais interessados nas transferências

de calor em pressão constante. Muitas reações químicas ocorrem em recipientes abertos para a atmosfera e, portanto, ocorrem em pressão constante de cerca de 1 atm. Esses sistemas podem se expandir ou contrair livremente. Se um gás se forma, ele trabalha contra a atmosfera para ocupar espaço. Embora nenhum pistão esteja envolvido, trabalho é realizado.

Se, em alguns processos, nós fornecermos 100 J de calor para o sistema ($q = +100$ J) e o sistema realiza 20 J de trabalho ($w = -20$ J) ao se expandir em pressão constante, a energia interna só aumenta 80 J. Claramente, neste caso, o aumento de energia interna não é igual ao calor fornecido ao sistema. Será que existe uma função de estado que permite a obtenção de informações sobre as variações de energia que ocorrem em pressão constante?

6.9 Transferência de Calor sob Pressão Constante

A função de estado que permite obter informações sobre as variações de energia em pressão constante é chamada de entalpia, H:

$$H = U + PV \quad (10)^*$$

em que U, P e V são a energia interna, a pressão e o volume do sistema. O que temos de mostrar agora é que uma conseqüência dessa definição e da primeira lei da termodinâmica é que *a variação da entalpia de um sistema é igual ao calor liberado ou absorvido em pressão constante.*

Termômetro
Agitador
Copos de espuma de polestireno
Mistura de reação

FIGURA 6.16 O calor liberado ou absorvido por uma reação, sob pressão constante, pode ser medido neste calorímetro primitivo. O recipiente externo de poliestireno atua como uma camada extra de isolamento, para assegurar que o calor não entre nem saia do recipiente interno. A quantidade de calor liberado ou absorvido é proporcional à mudança de temperatura do calorímetro.

COMO FAZEMOS ISSO?

Imaginemos um sistema em pressão constante, no qual a energia interna varia ΔU e, o volume, ΔV. Segue-se, então, pela definição de entalpia na Eq.10, que a variação de entalpia é

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Usamos agora a primeira lei, na forma $\Delta U = q + w$, em que q é a energia fornecida ao sistema como calor e w é a energia fornecida como trabalho. Então,

$$\Delta H = q + w + P\Delta V$$

Imaginemos que o sistema só pode executar trabalho de expansão. Neste caso, usamos a Eq. 4, ($w = -P_{ext}\Delta V$), para escrever

$$\Delta H = q - P_{ext}\Delta V + P\Delta V$$

Por fim, como o sistema está aberto para a atmosfera, a pressão é igual à pressão externa, isto é, $P_{ext} = P$, e os últimos dois termos se cancelam para dar $\Delta H = q$.

Mostramos que, para um sistema que só pode realizar trabalho de expansão,

$$\text{Em pressão constante: } \Delta H = q \quad (11)^*$$

A importância dessa equação é que, como as reações químicas usualmente ocorrem em pressão constante, em reatores abertos para a atmosfera, o calor que elas fornecem ou utilizam pode ser igualado à variação de entalpia do sistema. As equações 9 e 11 têm as seguintes conseqüências em calorimetria:

- Um calorímetro de volume constante mede a mudança de energia interna.
- Um calorímetro de pressão constante mede a variação de entalpia.

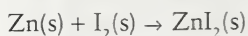
Um calorímetro simples, como o da Fig. 6.16, aberto para a atmosfera, opera sob condições de pressão constante. Assim, a medida do aumento de temperatura dá a entalpia da reação. Se uma reação libera 1,25 kJ de calor nesse tipo de calorímetro, podemos escrever $\Delta H = q = -1,25$ kJ. Um tipo comum de calorímetro, em que as medidas são feitas em volume constante, é o *calorímetro*

Termômetro
Fios de ignição
Entrada de oxigênio
Agitador
Amostra
Bomba
Oxigênio sob pressão
Água

FIGURA 6.17 Um calorímetro de bomba é usado para medir mudanças de calor em volume constante. A amostra é colocada no vaso interno, rígido, chamado de bomba, e a combustão se inicia por ignição elétrica. Após o início da combustão, a energia liberada como calor se difunde pelas paredes da bomba até a água. O calor liberado é proporcional à variação de temperatura de todo o sistema.

de bomba (Fig. 6.17). A reação ocorre no interior de um vaso de metal resistente selado (a bomba), que é imerso em água, e a temperatura de todo o conjunto é monitorada.

Quando transferimos energia, na forma de calor, a um sistema em pressão constante, a entalpia do sistema *aumenta* nessa mesma proporção. Quando energia deixa um sistema em pressão constante, na forma de calor, a entalpia do sistema *diminui* nessa mesma proporção. A formação de iodeto de zinco a partir de seus elementos, por exemplo, é uma reação exotérmica que (em pressão constante) libera 208 kJ de calor para a vizinhança por mol de ZnI_2 formado:

$$Zn(s) + I_2(s) \rightarrow ZnI_2(s)$$

Podemos, então, dizer que $\Delta H = -208$ kJ porque a entalpia da mistura de reação diminuiu em 208 kJ nessa reação (Fig. 6.18). Um processo endotérmico absorve calor, então, quando nitrato de amônio se dissolve em água, a entalpia do sistema aumenta (Fig. 6.19). Observe que $\Delta H < 0$, para reações exotérmicas, e $\Delta H > 0$, para reações endotérmicas.

Pode-se ver que a *entalpia é uma função de estado* porque U, P e V são funções de estado, logo, $H = U + PV$ também deve ser uma função de estado. Segue-se que, como a entalpia é uma função de estado, podemos calcular o valor de ΔH para qualquer mudança de estado, escolhendo o modo mais conveniente para especificar os estados inicial e final.

FIGURA 6.18 A entalpia de um sistema é como a medida da altura da água de um reservatório. Quando uma reação libera 208 kJ de calor sob pressão constante, o "reservatório" diminui em 208 kJ e $\Delta H = -208$ kJ.

TESTE 6.5A Em uma certa reação exotérmica, em pressão constante, 50 kJ de calor entraram no sistema na forma de calor e 20 kJ de energia deixam o sistema como trabalho de expansão para deixar espaço para os produtos. Quais são os valores de (a) ΔH e (b) ΔU desse processo?

[*Resposta*: (a) –50 kJ; (b) –70 kJ]

TESTE 6.5B Em uma certa reação endotérmica, em pressão constante, 30 kJ de energia entraram no sistema na forma de calor. Os produtos ocuparam menos volume do que os reagentes e 40. kJ de energia entraram no sistema na forma de trabalho executado pela atmosfera exterior sobre ele. Quais são os valores de (a) ΔH e (b) ΔU desse processo?

A variação de entalpia é igual ao calor fornecido ao sistema em pressão constante. Para um processo endotérmico, $\Delta H > 0$. Para um processo exotérmico, $\Delta H < 0$.

FIGURA 6.19 Se uma reação endotérmica absorve 100 kJ de calor sob pressão constante, a altura do "reservatório" de entalpia aumenta em 100 kJ e $\Delta H = +100$ kJ.

6.10 Capacidade Calorífica dos Gases

Como explicamos na Seção 6.5, a capacidade calorífica de uma substância é uma medida do aumento de temperatura, que ocorre quando ela é aquecida. Entretanto, o aumento de temperatura e, portanto, a capacidade calorífica, dependem das condições de aquecimento, porque em pressão constante, parte do calor é usada para o trabalho de expansão e não para o o aquecimento do sistema. Temos de aprimorar nossa definição de capacidade calorífica.

Definimos a capacidade calorífica, C, como sendo a razão entre o calor fornecido, q, e o aumento de temperatura produzido, ΔT:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \qquad (12)$$

Vimos, também, (da primeira lei) que o calor transferido em volume constante pode ser identificado com a variação da energia interna, ΔU. Portanto, a capacidade calorífica em volume constante, C_V, é:

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \qquad (13a)$$

Do mesmo modo, a capacidade calorífica em pressão constante, C_P, é

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \qquad (13b)$$

As capacidades caloríficas molares são essas quantidades divididas pela quantidade de substância e são representadas por $C_{V,m}$ e $C_{P,m}$.

Com raras exceções, os sólidos e os líquidos também se expandem quando aquecidos, porém muito menos do que os gases.

As capacidades caloríficas em volume constante e em pressão constante de um sólido têm valores comparáveis. O mesmo ocorre com os líquidos, mas não com os gases. Podemos usar a definição de entalpia e a lei dos gases ideais para obter uma relação quantitativa simples entre C_P e C_V para um gás ideal.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para um gás ideal, o termo PV da equação $H = U + PV$ pode ser substituído por nRT, então,

$$H = U + nRT$$

Quando uma amostra de um gás ideal é aquecida, a entalpia, a energia interna e a temperatura mudam, e

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

A capacidade calorífica em pressão constante pode, portanto, ser expressa como

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + nR\Delta T}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + nR = C_V + nR \qquad (15a)$$

O raciocínio que seguimos mostra que a diferença entre as capacidades caloríficas molares de um gás ideal é

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R$$

Como exemplo, a capacidade calorífica molar em volume constante do argônio é 12,8 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; logo, o valor correspondente em pressão constante é 12,8 + 8,3 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$= 21,1 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$, uma diferença de 65%.

A capacidade calorífica molar de um gás ideal em pressão constante é maior do que em volume constante. A Eq. 21 relaciona as duas quantidades.

6.11 Interlúdio Molecular: A Origem da Capacidade Calorífica dos Gases

As capacidades caloríficas são propriedades do conjunto do material e são determinadas experimentalmente. Entretanto, podemos relacionar os valores de capacidade calorífica às propriedades das moléculas, usando as relações da Seção 6.8. Em primeiro lugar, vamos ver como explicar a capacidade calorífica molar de um gás monoatômico ideal, como o argônio. Vimos na Seção 6.8 que a energia interna molar de um gás monoatômico ideal na temperatura T é $\frac{3}{2}RT$. Podemos concluir que a variação na energia interna molar quando a temperatura se altera em ΔT é

$$\Delta U_m = \tfrac{3}{2}R\Delta T$$

Segue-se (Eq. 13a), que a capacidade calorífica molar em volume constante é

$$C_{V,m} = \frac{\Delta U_m}{\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}R\Delta T}{\Delta T} = \tfrac{3}{2}R \qquad (15a)$$

ou cerca de 12,5 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$, em concordância com o valor experimental. Observe que, de acordo com a Eq. 15a, a capacidade calorífica molar de um gás monoatômico ideal não depende da temperatura e da pressão.

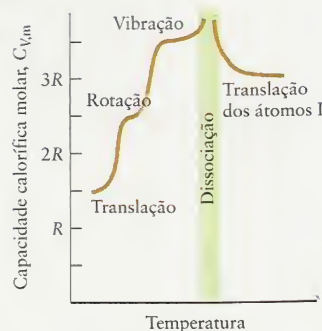
As capacidades caloríficas molares dos gases formados por moléculas (que são diferentes dos átomos) são maiores do que as dos gases monoatômicos, porque as moléculas podem armazenar energia como energia cinética de rotação e energia cinética de translação. Vimos, na Seção 6.8, que o movimento de rotação das moléculas lineares contribui com RT para a energia interna molar, para dar um total de $\frac{5}{2}RT$. Para moléculas não-lineares, a contribuição devida à rotação é $\frac{3}{2}RT$, para dar um total de $3RT$. Portanto, usando o mesmo argumento acima,

$$\text{Moléculas lineares:} \quad C_{V,m} = \tfrac{5}{2}R \quad C_{P,m} = \tfrac{7}{2}R \qquad (15b)$$

$$\text{Moléculas não-lineares:} \quad C_{V,m} = 3\,R \quad C_{P,m} = 4\,R \qquad (15c)$$

(Em cada caso, $C_{P,m}$ foi calculado a partir de $C_{P,m} = C_{V,m} + R$). Observe que a capacidade calorífica molar de moléculas não-lineares é maior do que a de moléculas lineares, porque as moléculas não-lineares podem rodar em torno de três eixos, em vez de em torno de dois eixos somente (veja a Fig. 6.15).

O gráfico da Figura 6.20 mostra como $C_{V,m}$ do vapor de iodo, $I_2(g)$, varia com a temperatura. Embora $C_{V,m}$ seja constante e igual a $\frac{3}{2}RT$ para baixas temperaturas, ele aumenta para

FIGURA 6.20 Variação da capacidade calorífica molar do vapor de iodo em volume constante. A translação sempre contribui para a capacidade calorífica. Quando a temperatura aumenta, a rotação contribui. As vibrações da molécula só contribuem em temperaturas muito altas. Quando as moléculas se dissociam, a capacidade calorífica se torna muito grande durante a dissociação, e, então, diminui para um valor característico de 2 mols de átomos I, que só têm movimento de translação.

$\frac{5}{2}RT$ quando a temperatura aumenta e a rotação da molécula passa a ser permitida. Em temperaturas mais elevadas, as vibrações moleculares começam a absorver energia e a capacidade calorífica aumenta ainda mais.

EXEMPLO 6.4 Cálculo das variações de energia quando um gás ideal se aquece

Calcule a temperatura final e a variação de energia interna quando 500. J de energia são transferidos, na forma de calor, para 0,900 mol O_2, em 298 K e 1,00 atm, (a) em volume constante; (b) em pressão constante. Trate o gás como ideal.

ESTRATÉGIA Espera-se, como resultado do aquecimento, que a temperatura aumente mais em volume constante do que em pressão constante, porque, neste último caso, uma parte da energia é usada para expandir o sistema. As capacidades caloríficas do oxigênio podem ser estimadas a partir do princípio da Eq. 15b. Depois, pode-se usar $q = nC_m\Delta T$ para encontrar a temperatura final. A variação da energia interna em volume constante é igual ao calor fornecido. Em pressão constante, podemos imaginar que a mudança ocorre em duas etapas; na primeira, o aquecimento até a temperatura final, em volume constante, e, na segunda, a expansão isotérmica.

SOLUÇÃO As capacidades caloríficas molares do oxigênio, uma molécula linear, são

$$C_{V,m} = \tfrac{5}{2}R = 20{,}79\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$C_{P,m} = C_{V,m} + R = \tfrac{7}{2}R = 29{,}10\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(a) O aumento de temperatura devido ao aquecimento do gás em volume constante é

$$\text{De } \Delta T = \frac{q}{nC_{V,m}} \qquad \Delta T = \frac{500.\ \text{J}}{(0{,}900\ \text{mol}) \times (20{,}79\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})} = +26{,}7\ \text{K}$$

A temperatura final é, portanto, 298 + 26,7 K = 325 K, ou 52°C. O aumento da energia interna quando ocorre aquecimento em volume constante é igual à entrada de calor ($\Delta U = q$, em volume constante), então, $\Delta U = +\ 500$ J.

(b) O aumento de temperatura devido ao aquecimento do gás, em pressão constante, é

$$\text{De } \Delta T = \frac{q}{nC_{P,m}} \qquad \Delta T = \frac{500.\ \text{J}}{(0{,}900\ \text{mol}) \times (29{,}10\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})} = +19{,}1\ \text{K}$$

A temperatura final é, portanto, 298 + 19,1 = 317 K, ou 44°C. No caso do aquecimento em pressão constante, pode-se considerar que o processo ocorra em duas etapas.

Etapa 1 Energia suficiente é transferida, em volume constante, na forma de calor, para aumentar a temperatura até o valor final (317 K). Esta etapa requer

$$q = (0{,}900\ \text{mol}) \times (20{,}79\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (19{,}1\ \text{K}) = +357\ \text{J}$$

Etapa 2 A amostra pode expandir-se isotermicamente até o volume final. Esta etapa não envolve variação de energia interna, porque, para um gás ideal, U é independente do volume.

Portanto, no total, $\Delta U = +357$ J, um valor menor do que o obtido no caso do volume constante, como predito.

TESTE 6.6A Calcule a temperatura final e a variação da energia interna quando 500. J de energia são transferidos, na forma de calor, para 0,900 mol Ne(g) em 298 K e 1,00 atm, (a) em volume constante; (b) em pressão constante. Trate o gás como ideal.

[*Resposta*: (a) 343 K, 500 J; (b) 325 K, 300 J]

TESTE 6.6B Calcule a temperatura final e a variação de energia interna quando 1,20 kJ de energia são transferidos, na forma de calor, para 1,00 mol H_2(g), em 298 K e 1,00 atm, (a) em volume constante; (b) em pressão constante. Trate o gás como ideal.

A rotação requer energia e leva a capacidades caloríficas mais altas no caso de moléculas complexas. O teorema da equipartição pode ser usado para estimar as capacidades caloríficas molares das moléculas na fase gás, Eq. 15.

6.12 Entalpias de Mudanças de Fases

Mudanças de fase em que as moléculas ficam mais separadas, como a vaporização, requerem energia e são, portanto, endotérmicas. Mudanças de fase que aumentam o contato entre as moléculas, como a solidificação, são exotérmicas. Como as transições de fase ocorrem, tipicamente, em pressão constante, podemos identificar a transferência de calor que acompanha a mudança de fase com uma alteração da entalpia da substância.

A diferença de entalpia molar entre os estados líquido e vapor de uma substância é chamada de **entalpia de vaporização,** ΔH_{vap}.

$$\Delta H_{vap} = H_m(\text{vapor}) - H_m(\text{líquido}) \qquad (16)$$

A entalpia de vaporização da maior parte das substâncias muda pouco com a temperatura. No caso da água no ponto de ebulição, em 100°C, $\Delta H_{vap} = 40{,}7\ \text{kJ·mol}^{-1}$; e, em 25°C, $\Delta H_{vap} = 44{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$. Este último valor significa que, para vaporizar 1,00 mol H_2O(l), que corresponde a 18,02 g de água, em 25°C, devemos fornecer 44,0 kJ de energia na forma de calor.

TESTE 6.7A Uma amostra de benzeno, C_6H_6, foi aquecida até 80°C, seu ponto de ebulição. O aquecimento continuou até que 28 kJ fossem fornecidos. Como resultado, 71 g de benzeno, em ebulição, foram vaporizados. Qual é a entalpia de vaporização do benzeno no ponto de ebulição?

[*Resposta*: + 31 kJ·mol^{-1}]

TESTE 6.7B O mesmo aquecedor foi usado para levar uma amostra de etanol, C_2H_5OH, de massa 23 g até o ponto de ebulição. Foram necessários 22 kJ para vaporizar todo o etanol. Qual é a entalpia de vaporização do etanol no ponto de ebulição?

A Tabela 6.3 lista as entalpias de vaporização de várias substâncias. Todas as entalpias de vaporização são positivas, por isso não é necessário escrever o sinal. Observe que compostos com interações intermoleculares fortes, como ligações hidrogênio, tendem a ter as mais altas entalpias de vaporização. Isso é fácil de explicar, porque a entalpia de vaporização mede a energia necessária para separar moléculas que sofrem atrações relativamente fortes no estado líquido e levá-las a um estado livre no vapor. Gráficos da energia potencial resultante das forças intermoleculares, como

TABELA 6.3 Entalpias Padrão de Mudanças Físicas*

Substância	Fórmula	Ponto de fusão	$\Delta H_{fus}°$ (kJ·mol^{-1})	Ponto de ebulição (K)	$\Delta H_{vap}°$ (kJ·mol^{-1})
acetona	CH_3COCH_3	177,8	5,72	329,4	29,1
amônia	NH_3	195,4	5,65	239,7	23,4
argônio	Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
benzeno	C_6H_6	278,6	10,59	353,2	30,8
etanol	C_2H_5OH	158,7	4,60	351,5	43,5
hélio	He	3,5	0,021	4,22	0,084
mercúrio	Hg	234,3	2,2923	629,7	59,3
metano	CH_4	90,7	0,94	111,7	8,2
metanol	CH_3OH	175,2	3,16	337,8	35,3
água	H_2O	273,2	6,01	373,2	40,7 (44,0 em 25°C)

*Os valores correspondem à temperatura da mudança de fase. O sinal sobrescrito ° significa que a mudança ocorre sob 1 bar e que a substância é pura (isto é, são os valores dos estados-padrão. Veja a Seção 6.16).

o da Figura 6.21, mostram a relação entre a entalpia da substância no estado líquido, em que as interações moleculares são fortes, e a profundidade do poço da curva. A entalpia do estado de vapor, em que as interações moleculares são quase insignificantes, corresponde à parte horizontal da curva, à direita. Uma substância com entalpia molar de vaporização alta tem um poço de potencial intramolecular profundo, o que indica fortes atrações intermoleculares.

A variação de entalpia molar que acompanha a fusão é chamada de **entalpia de fusão**, ΔH_{fus}, da substância:

$$\Delta H_{fus} = H_m(\text{líquido}) - H_m(\text{sólido}) \quad (17)$$

A fusão é endotérmica, logo, as entalpias de fusão são positivas (veja a Tabela 6.3). A entalpia de fusão da água, em 0°C, é 6,0 kJ·mol^{-1}, isto é, para fundir 1,0 mol $H_2O(s)$ (18 g de gelo), em 0°C, é necessário fornecer 6,0 kJ de calor. Vaporizar a mesma quantidade de água requer muito mais energia (acima de 40 kJ), porque quando a água transforma-se em gás suas moléculas separam-se completamente. Na fusão, as moléculas permanecem próximas e, portanto, as forças de atração e repulsão são semelhantes às experimentadas no sólido (Fig. 6.22).

A **entalpia de solidificação** é a variação de entalpia molar que ocorre quando um líquido se transforma em sólido. Para a água, em 0°C, a entalpia de solidificação é –6,0 kJ·mol^{-1}, porque 6,0 kJ de calor são *liberados* quando 1 mol de $H_2O(l)$ se solidifica. Como a entalpia é uma função de estado, a entalpia de solidificação de uma substância é o negativo de sua entalpia de fusão. A entalpia de uma amostra de água deve ser a mesma se a amostra foi congelada e novamente derretida. Portanto, a quantidade de calor liberada no congelamento é igual à absorvida na fusão. Em geral, para obter a variação de entalpia para o inverso de qualquer processo, tomamos o valor negativo da variação de entalpia para o processo direto:

$$\Delta H_{\text{processo inverso}} = -\Delta H_{\text{processo direto}} \quad (18)^*$$

Essa relação, que tem origem na primeira lei da termodinâmica, é ilustrada na Figura 6.23.

A **sublimação** é a conversão direta de um sólido em vapor. A geada desaparece em uma manhã seca e fria, à medida que o gelo sublima diretamente até vapor de água. O dióxido de carbono sólido também sublima e, por isso, é chamado de gelo seco. A cada inverno, em Marte, ocorrem depósitos de dióxido de carbono na forma de gelo polar, que sublima quando o fraco verão chega (Fig. 6.24). A **entalpia de sublimação**, ΔH_{sub} é a variação de entalpia molar que ocorre quando o sólido sublima:

$$\Delta H_{sub} = H_m(\text{vapor}) - H_m(\text{sólido}) \quad (19)$$

Como a entalpia é uma função de estado, a entalpia de sublimação de uma substância é a mesma, se a transição ocorre em uma etapa, diretamente de sólido a gás, ou em duas etapas, primeiro de sólido a líquido, depois de líquido a gás. A entalpia de sublimação de uma substância deve ser igual, portanto, à soma das entalpias de fusão e de vaporização medidas na mesma temperatura (Fig. 6.25):

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \quad (20)^*$$

TESTE 6.8A A entalpia de fusão do metal sódio é 2,6 kJ·mol^{-1}, em 25°C, e a entalpia de sublimação do sódio sólido é 101 kJ·mol^{-1}. Qual é a entalpia de vaporização do sódio em 25°C?

[*Resposta*: 98 kJ·mol^{-1}]

TESTE 6.8B A entalpia de vaporização do metanol é 38 kJ·mol^{-1}, em 25°C, e a entalpia de fusão é 3 kJ·mol^{-1}, na mesma temperatura. Qual é a entalpia de sublimação do metanol nesta temperatura?

FIGURA 6.21 A energia potencial das moléculas diminui à medida que elas se aproximam umas das outras e, então, cresce novamente quando entram em contato. Para vaporizar um líquido, as moléculas devem sair do fundo do poço e chegar até a energia da parte horizontal da curva, à direita.

Gráficos Animados Figura 6.21 Potencial de Lennard-Jones

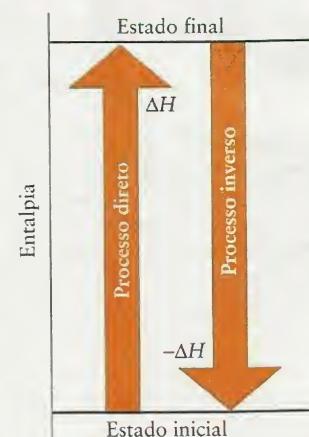
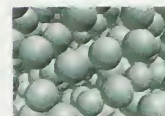



FIGURA 6.23 A variação de entalpia de um processo inverso tem o mesmo valor e o sinal oposto da variação de entalpia do processo direto na mesma temperatura.

FIGURA 6.22 A fusão (derretimento) é um processo endotérmico. As moléculas de uma amostra sólida têm ordem (à esquerda) mas, à medida que ganham energia, começam a se chocar com as vizinhas (no centro). Por fim, a amostra sólida muda completamente a um líquido com moléculas móveis e desordenadas (à direita).

Quando um sólido atômico se funde, algumas atrações permanecem entre os átomos?

Animação Figura 6.22 Fusão

FIGURA 6.24 As camadas de gelo polar de Marte aumentam e diminuem de acordo com as estações. Elas são feitas de dióxido de carbono sólido e se formam pela conversão direta do gás ao sólido. Elas desaparecem por sublimação. Embora um pouco de gelo também ocorra nas camadas polares, a temperatura em Marte nunca é suficientemente alta para derretê-lo. Em Marte, o gelo é apenas outra rocha.

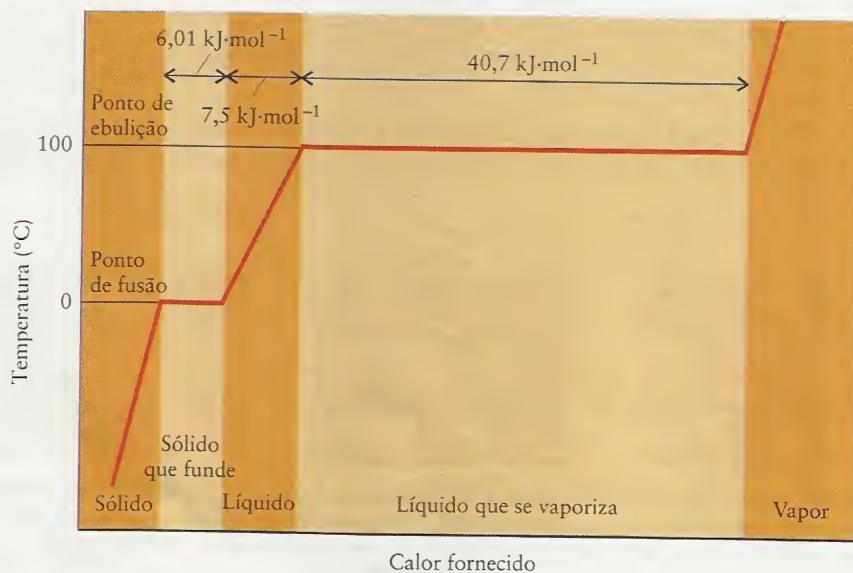
FIGURA 6.25 Como a entalpia é uma propriedade de estado, a entalpia de sublimação pode ser expressa como a soma das entalpias de fusão e de vaporização na mesma temperatura.

A variação de entalpia de uma reação inversa é o negativo da variação de entalpia da reação direta. As variações de entalpia podem ser adicionadas para obter a entalpia de um processo mais geral.

6.13 Curvas de Aquecimento

As entalpias de fusão e vaporização afetam a aparência das **curvas de aquecimento** de uma substância, isto é, o gráfico que mostra a variação da temperatura de uma amostra que foi aquecida em velocidade constante, em pressão constante, e, portanto, em velocidade constante de aumento de entalpia (Quadro 6.1).

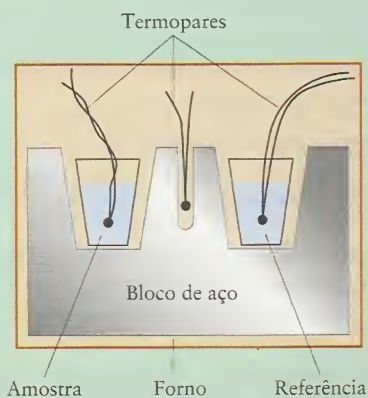
Vejamos o que acontece quando áquecemos uma amostra de gelo muito frio. Como vemos na Figura 6.26, inicialmente sua temperatura sobe constantemente. Embora as moléculas continuem juntas em uma massa sólida, elas oscilam mais e mais vigorosamente em torno de suas posições médias. Entretanto, ao atingir a temperatura de fusão, as moléculas têm energia suficiente

FIGURA 6.26 Curva de aquecimento da água. A temperatura de um sólido aumenta quando se fornece calor. No ponto de fusão, a temperatura permanece constante e o calor é usado para fundir a amostra. Quando já foi fornecido calor suficiente para derreter todo o sólido, a temperatura começa a aumentar novamente. Uma pausa semelhante ocorre no ponto de ebulição.

para se moverem umas em relação às outras. Nessa temperatura, toda a energia adicionada é usada para vencer as forças atrativas entre as moléculas. Por isso, embora o aquecimento continue, a temperatura permanece constante no ponto de fusão até que todo o gelo tenha derretido. Somente então a temperatura recomeça a aumentar continuamente até atingir o ponto de ebulição. No ponto de ebulição, o aumento de temperatura cessa novamente. Agora, as moléculas de água têm energia suficiente para escapar para o estado de vapor e todo o calor fornecido é usado para formar o vapor. Depois que toda a amostra evapora e o aquecimento continua, a temperatura do vapor aumenta de novo.

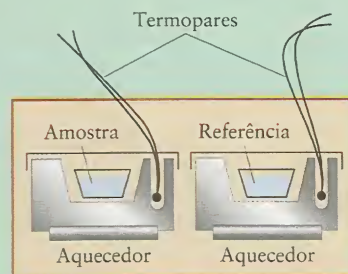
QUADRO 6.1 Como Podemos Saber... a Forma de uma Curva de Aquecimento?

A curva de aquecimento de uma substância, como a da Fig. 6.26, mostra como sua temperatura varia quando a amostra recebe calor em velocidade constante, usualmente em pressão constante. Aquecedores simples de laboratório podem ser usados para se obter uma estimativa grosseira de uma curva de aquecimento. Entretanto, quando precisão é desejada, usa-se, normalmente, uma das duas técnicas relacionadas a seguir.

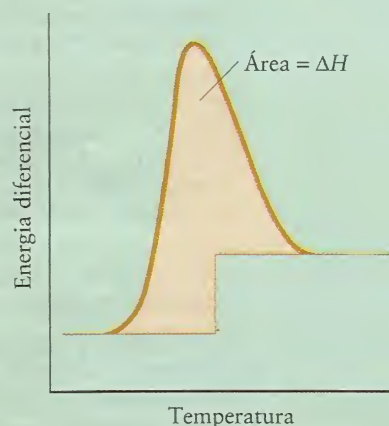
Na *análise térmica diferencial*, (DTA), massas iguais de uma amostra e de um material de referência que não sofre mudanças de fase, como Al_2O_3 (que se funde em temperatura muito alta), são inseridas em dois poços de amostra, em um grande bloco de aço que atua como um absorvedor de calor (veja a ilustração abaixo). Como a massa do bloco de aço é muito grande, é possível aquecer a amostra e a referência muito lenta e precisamente, e acompanhar o processo. Termopares são colocados em cada poço e no próprio bloco. O bloco é, então, aquecido gradualmente e as temperaturas da amostra e da referência são comparadas. Um sinal elétrico é gerado se a temperatura da amostra repentinamente pára de aumentar mas a da referência continua a crescer. Tal evento sinaliza um processo endotérmico na amostra, bem como uma mudança de fase. O resultado de uma análise DTA é um *termograma*, que mostra as temperaturas das mudanças de fase como picos de absorção de calor nas temperaturas de transição de fase.

Termopares
Bloco de aço
Amostra
Forno
Referência

No equipamento de análise térmica diferencial, uma amostra e um material de referência são colocados em um mesmo bloco grande de metal que absorve o calor. As mudanças de capacidade calorífica da amostra são medidas pela alteração da temperatura da amostra e do material de referência, porque eles são aquecidos à mesma velocidade.

Na *calorimetria diferencial de varredura* (DSC), pode-se obter resultados muito precisos e as capacidades caloríficas podem ser medidas. O equipamento é semelhante ao da análise DTA, com a diferença básica que a amostra e a referência estão em absorvedores de calor que são aquecidos separadamente (veja a ilustração). As duas amostras são mantidas na mesma temperatura por aquecimento diferencial. Até mesmo pequenas diferenças de temperatura entre a referência e a amostra acionam um dispositivo que aumenta ou diminui a quantidade de energia enviada para a amostra para manter a temperatura constante. Se a capacidade calorífica da amostra é maior do que a capacidade calorífica da referência, deve-se fornecer energia mais rapidamente para a célula da amostra. Se uma transição de fase ocorre na amostra, muita energia deve ser transferida para a amostra até que a transição de fase se complete e a temperatura comece a aumentar novamente.

Termopares
Amostra
Referência
Aquecedor
Aquecedor

Em um calorímetro diferencial de varredura, uma amostra e um material de referência são aquecidos separadamente, mas em blocos de metal idênticos que absorvem o calor. As temperaturas da amostra e do material de referência são mantidas iguais, variando-se a energia fornecida aos dois aquecedores. O resultado é a diferença de energia fornecida em função do calor adicionado.

O resultado obtido no calorímetro diferencial de varredura é uma medida da energia (a velocidade de fornecimento de energia) transferida para a amostra. O termograma ilustrado abaixo mostra um pico que evidencia uma mudança de fase. O termograma não se parece muito com uma curva de aquecimento, mas contém toda a informação necessária e é facilmente transformado na forma mais familiar.

Área = ΔH
Energia diferencial
Temperatura

Termograma obtido em um calorímetro diferencial de varredura. O pico indica uma mudança de fase na amostra, e a diferença na linha de base antes e depois da transição de fase reflete a diferença das capacidades caloríficas das duas fases.

A inclinação de uma curva de aquecimento é maior no caso de amostras que têm baixa capacidade calorífica do que no caso das que têm alta capacidade calorífica. A curva de aquecimento da água, por exemplo, mostra que no líquido a inclinação é menor do que no sólido ou no gás e, portanto, o líquido tem capacidade calorífica maior do que o sólido ou o gás. A alta capacidade calorífica da água líquida provém principalmente da rede de ligações hidrogênio que sobrevive no líquido. As moléculas mantêm-se juntas graças a essas ligações hidrogênio, muito flexíveis; e as vibrações dessas "ligações" podem absorver energia mais facilmente do que as ligações químicas, mais rígidas, entre os átomos.

A temperatura de uma amostra é constante nos pontos de fusão e ebulição, mesmo quando ainda sujeitas a aquecimento.

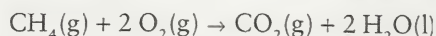
ENTALPIA DA REAÇÃO QUÍMICA

Vimos que variações de entalpia acompanham mudanças físicas, como a vaporização. Os mesmos princípios se aplicam às mudanças de energia e de entalpia que acompanham as reações químicas. As entalpias das reações químicas são importantes em muitas áreas da química, como a seleção de materiais para bons combustíveis, o leiaute de instalações químicas e o estudo dos processos bioquímicos.

6.14 Entalpias de Reação

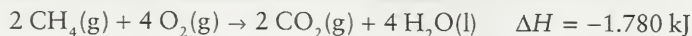
Qualquer reação química é acompanhada por transferência de energia, na forma de calor. A reação completa com o oxigênio é chamada de **combustão**; a combustão do metano, o componente principal do gás natural, é dada pela seguinte reação:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

Observe que, embora a queima ocorra em temperaturas muito mais altas do que 298 K, o valor de ΔH dado aqui é determinado pela diferença de entalpia entre produtos e reagentes medidas em 298 K.

A calorimetria mostra que a queima de 1 mol $CH_4(g)$ produz 890 kJ de calor, em 298 K e 1 bar. Para registrar esse valor, escrevemos

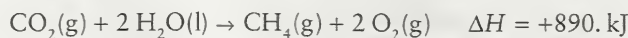
$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.\ \text{kJ} \qquad \text{(A)}$$

Essa expressão completa é uma **equação termoquímica**, isto é, uma equação química associada à variação de entalpia do processo correspondente. Os coeficientes estequiométricos indicam o número de mols que reagem para dar a variação de entalpia registrada. No caso acima, a variação de entalpia é a que resulta da reação completa de 1 mol $CH_4(g)$ e 2 mols $O_2(g)$. A variação de entalpia em uma equação termoquímica refere-se à equação exatamente como ela está escrita. Por exemplo, se a mesma reação fosse escrita com todos os coeficientes multiplicados por 2, então a variação de entalpia seria duas vezes maior:

$$2\ CH_4(g) + 4\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -1.780\ \text{kJ}$$

Esse resultado faz sentido, porque a equação representa, agora, a queima de duas vezes mais metano.

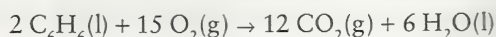
A **entalpia de reação**, ΔH_r, tem o mesmo valor numérico da quantidade ΔH que aparece nas equações termoquímicas, mas sua unidade é quilojoules por mol ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e não quilojoules. Interpretamos "por mol" o número de mols de cada substância, como indicado pelo respectivo coeficiente estequiométrico na equação química. Por exemplo, na oxidação do metano descrita pela reação A, a entalpia de reação é registrada como $\Delta H_r = -890.\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Isso significa que 890. kJ de calor são liberados por mol de moléculas CH_4 consumidas ou por dois mols de moléculas H_2O formadas. Parece desnecessário ter duas maneiras de dar a mesma informação, mas veremos mais tarde que elas são úteis em diferentes contextos.

Vimos, na Seção 6.12, que, segundo a primeira lei da termodinâmica, a variação de entalpia do processo inverso é o negativo da variação de entalpia do processo direto. A mesma relação se aplica às reações químicas diretas e inversas. Para a reação inversa da reação A, por exemplo, podemos escrever

$$CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2\ O_2(g) \qquad \Delta H = +890.\ \text{kJ}$$

Se soubermos a entalpia da reação, poderemos calcular a variação de entalpia para qualquer quantidade, massa ou volume de reagentes, consumidos ou produzidos. Como mostramos no exemplo a seguir, fazemos os cálculos estequiométricos como na Seção L, porém tratando o calor como se fosse um reagente.

EXEMPLO 6.5 Determinação da entalpia de reação a partir de dados experimentais

Quando 0,113 g de benzeno, C_6H_6, queimam em excesso de oxigênio, em um calorímetro de pressão constante calibrado, cuja capacidade calorífica é 551 $J\cdot(°C)^{-1}$, a temperatura do calorímetro aumenta 8,60°C. Escreva a equação termoquímica e calcule a entalpia de reação de

$$2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \rightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

ESTRATÉGIA Primeiramente, verificamos se a temperatura aumenta ou diminui. O aumento da temperatura significa que calor é liberado e a reação é exotérmica; portanto, ΔH é negativo. Se a temperatura cai, calor é absorvido, a reação é endotérmica e ΔH é positivo. A variação de entalpia é calculada a partir da mudança de temperatura, que é multiplicada pela capacidade calorífica do calorímetro. Uma vez conhecida a variação de entalpia das massas de reagentes utilizadas, usamos a massa molar de uma espécie para obter a entalpia de reação que corresponde à equação termoquímica.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Identifique o sinal de ΔH.

A temperatura aumenta; logo, a reação é exotérmica e ΔH é negativo.

Etapa 2 Determine o calor transferido para o calorímetro usando sua capacidade calorífica.

$q_{cal} = (8{,}60°C) \times [551\ J\cdot(°C)^{-1}] = 8{,}60 \times 551\ J$

Etapa 3 Calcule o calor liberado pela reação usando $q = -q_{cal}$.

$q = -(8{,}60 \times 551)\ J$

Etapa 4 Encontre a massa molar do benzeno.

$6(12{,}01) + 6(1{,}0079)\ g\cdot mol^{-1} = 78{,}12\ g\cdot mol^{-1}$

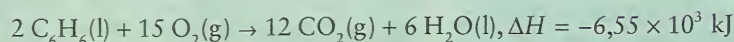
Etapa 5 Calcule a quantidade de C_6H_6 que reage.

$$n(C_6H_6) = \frac{0{,}113\ g}{78{,}12\ g\cdot mol^{-1}} = \frac{0{,}113}{78{,}12} mol$$

Etapa 6 Como o coeficiente estequiométrico de C_6H_6 na equação é 2, calcule ΔH para 2 mols C_6H_6.

$$\Delta H = \frac{2\ mol}{n(C_6H_6)} \times q = \frac{(2\ mol) \times (-8{,}60 \times 551)\ J}{(0{,}113/78{,}12)\ mol}$$
$$= -6{,}55 \times 10^6\ J = -6{,}55 \times 10^3\ kJ$$

Etapa 7 Escreva a equação termoquímica.

$2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \rightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l), \Delta H = -6{,}55 \times 10^3\ kJ$

A entalpia de reação da equação, como ela está escrita, é, então

$$\Delta H = -6{,}55 \times 10^3\ kJ\cdot mol^{-1}$$

TESTE 6.9A Quando 0,231 g de fósforo reagem com cloro para formar tricloreto de fósforo, PCl_3, em um calorímetro, em pressão constante, de capacidade calorífica 216 $J\cdot(°C)^{-1}$, a temperatura do calorímetro sobe 11,06°C. Escreva a equação termoquímica da reação.

[*Resposta*: $2\ P(s) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ PCl_3(l), \Delta H = -641\ kJ$]

TESTE 6.9B Quando 0,338 g de pentano, C_5H_{12}, queimam em excesso de oxigênio, para formar dióxido de carbono e água líquida no mesmo calorímetro usado no Teste 6.9A, a temperatura aumenta 76,7°C. Escreva a equação termoquímica da reação.

Uma equação termoquímica é a representação de uma equação química e da variação de entalpia que corresponde ao número de mols estequiométricos das substâncias. A entalpia de reação é a variação de entalpia por mol de moléculas expressa pelos números estequiométricos da equação química.

6.15 A Relação entre ΔH e ΔU

Vimos, na Seção 6.9, que um calorímetro, em pressão constante, e um calorímetro de bomba medem quantidades ligeiramente diferentes. Em volume constante, a transferência de calor é interpretada como ΔU e, em pressão constante, como ΔH. Pode vir a ser necessário, entretanto, converter o valor medido de ΔU para ΔH. Por exemplo, é fácil medir o calor liberado pela combustão da glicose em um calorímetro de bomba, que tem volume constante, mas para usar essa informação no cálculo de variações de energia no metabolismo, que ocorre em pressão constante, é necessário usar a entalpia de reação.

No caso de reações em que gases não são produzidos nem consumidos, a diferença entre ΔH e ΔU é desprezível e podemos considerar $\Delta H = \Delta U$. Entretanto, se um gás é formado na reação, muito trabalho é realizado para dar lugar aos produtos gasosos, de modo que a diferença pode ser significativa. Uma vez mais, se os gases se comportam idealmente, podemos usar a lei dos gases ideais para relacionar os valores de ΔH e ΔU.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para calcular a relação entre ΔH e ΔU, imaginamos que a quantidade de moléculas de gás ideal que reagem é n_{inicial}. A entalpia inicial é

$$H_{\text{inicial}} = U_{\text{inicial}} + PV_{\text{inicial}} = U_{\text{inicial}} + n_{\text{inicial}}RT$$

Para a segunda igualdade, usamos a lei dos gases ideais para substituir PV por nRT. Depois que a reação se completou, a quantidade de moléculas de gás ideal produzidas é n_{final}. A entalpia é, então,

$$H_{\text{final}} = U_{\text{final}} + PV_{\text{final}} = U_{\text{final}} + n_{\text{final}}RT$$

A diferença é

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} = \Delta U + (n_{\text{final}} - n_{\text{inicial}})RT$$

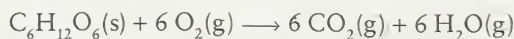
Vimos que

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gás}}RT \qquad (21)^*$$

em que $\Delta n_{\text{gás}} = n_{\text{final}} - n_{\text{inicial}}$ é a variação da quantidade de moléculas de gás na reação (positiva para a formação de gás, negativa para o consumo de gás). Observe que ΔH é menos negativo do que ΔU nas reações exotérmicas que geram gases. Em outras palavras, menos energia pode ser obtida, na forma de calor, em pressão constante do que em volume constante, porque o sistema tem de usar energia para expandir o volume e acomodar os produtos gasosos. No caso das reações em que não há mudança na quantidade de gás, as duas quantidades são aproximadamente iguais.

EXEMPLO 6.6 **Relação entre a variação de entalpia e a variação de energia interna de uma reação química**

Um calorímetro, em volume constante, mostrou que a perda de calor que acompanha a combustão de 1,000 mol de moléculas de glicose na reação

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$$

é 2.559 kJ em 298 K, ou seja, $\Delta U = -2.559$ kJ. Qual é a variação de entalpia da mesma reação?

ESTRATEGIA É preciso identificar a variação do número de mols de moléculas de gás e então usar a Eq. 21. Para R, usamos o valor em joules por kelvin por mol.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Encontre $\Delta n_{\text{gás}}$ de $\Delta n_{\text{gás}} = n_{\text{final}} - n_{\text{inicial}}$

$$\Delta n_{\text{gás}} = 12 - 6 \text{ mol} = +6 \text{ mol}$$

Etapa 2 Substitua os dados em $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gás}}RT$

$$\begin{aligned}\Delta H &= -2.559 \text{ kJ} + [(6 \text{ mol}) \times (8{,}3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})] \\ &= -2.559 \text{ kJ} + 1{,}49 \times 10^4 \text{ J} = -2.559 \text{ kJ} + 14{,}9 \text{ kJ} \\ &= -2.544 \text{ kJ}\end{aligned}$$

TESTE 6.10A A equação termoquímica da combustão do ciclo-hexano, C_6H_{12}, é $C_6H_{12}(l) + 9\,O_2(g) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$, $\Delta H = -3.920$ kJ em 298 K. Qual é a variação de energia interna da combustão de 1,00 mol $C_6H_{12}(l)$, em 298 K?

[*Resposta*: $-3{,}91 \times 10^3$ kJ]

TESTE 6.10B A reação $4\,Al(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Al_2O_3(s)$ foi estudada como parte de uma pesquisa para usar alumínio em pó como combustível de foguetes (Fig. 6.27). Determinou-se que 1,00 mol

de Al produziu 3.378 kJ de calor sob condições de pressão constante, em 1.000.°C. Qual é a variação de energia interna da combustão de 1,00 mol Al, em 1.000.°C?

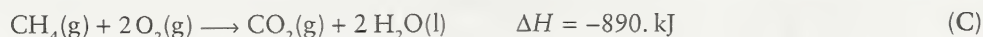
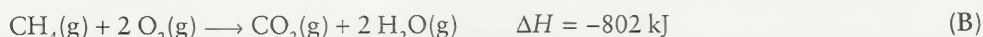
A entalpia de reação é menos negativa do que a energia interna de reação nas reações que geram gases. Nas reações em que a quantidade de gás não varia, as duas quantidades são praticamente iguais.

6.16 Entalpia Padrão de Reação

Como o calor liberado ou absorvido em uma reação depende dos estados físicos dos reagentes e produtos, é necessário especificar o estado de cada substância. Por exemplo, ao descrever a combustão do metano, podemos escrever duas equações termoquímicas diferentes, para dois diferentes conjuntos de produtos:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -802 \text{ kJ} \qquad (B)$$

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -890. \text{ kJ} \qquad (C)$$

FIGURA 6.27 Nesta preparação de combustível de foguete para o ônibus espacial, alumínio em pó é misturado com um agente oxidante, em uma base de polímero líquido que endurece dentro da cápsula do foguete auxiliar.

Na primeira reação, a água é produzida como vapor e, na segunda, como líquido. O calor produzido é diferente nos dois casos. Vimos que a entalpia do vapor de água é 44 $kJ\cdot mol^{-1}$ maior do que o da água líquida, em 25°C (veja a Tabela 6.3). Como resultado, um excesso de 88 kJ (para 2 mols H_2O) permanece armazenado no sistema se vapor de água é formado (Fig. 6.28). Se 2 mol $H_2O(g)$ subseqüentemente condensam, o excesso de 88 kJ é liberado na forma de calor.

A entalpia de reação depende também das condições (como a pressão). Todas as tabelas deste livro fornecem dados para reações nas quais os reagentes e produtos estão no estado padrão, isto é, na sua forma pura, em exatamente 1 bar. O estado padrão da água líquida é o da água pura em 1 bar. O *estado padrão* do gelo é gelo puro sob 1 bar. Um soluto em uma solução líquida está em seu *estado padrão* quando sua concentração é 1 $mol\cdot L^{-1}$. O *valor padrão* de uma propriedade X (isto é, o valor de X para o *estado padrão* da substância) é representado por $X°$.

Uma entalpia de reação baseada nos *estados padrão* é chamada de *entalpia padrão de reação*, $\Delta H_r°$. A entalpia padrão de reação é a entalpia da reação quando os reagentes, em seus *estados padrão*, transformam-se em produtos, em seus *estados padrão*. Por exemplo, na reação C, acima, o valor $\Delta H_r° = -890.$ $kJ\cdot mol^{-1}$ significa que o calor liberado é 890. kJ por mol CH_4, quando o metano puro, em 1 bar, reage com o oxigênio puro, em 1 bar, para dar o gás dióxido de carbono puro e a água líquida pura, ambos em 1 bar (Fig. 6.29). As entalpias de reação não variam muito com a pressão, então os *valores padrão* são uma boa indicação da variação na entalpia em pressões próximas de 1 bar.

Você encontrará algumas tabelas que mostram dados em 1 atm, o padrão anterior. A pequena mudança da pressão padrão é quase sempre desprezível na maior parte dos valores numéricos; logo, é razoável usar os dados compilados para 1 atm.

A maior parte dos dados termodinâmicos são registrados para 25°C (mais precisamente, para 298,15 K). A temperatura não faz parte da definição dos *estados padrão*. Podemos ter um *estado padrão* em qualquer temperatura; 298,15 é, simplesmente, a temperatura mais comum usada nas tabelas de dados. Todas as entalpias de reação usadas neste texto referem-se a 298,15 K, a menos que outra temperatura seja indicada.

As entalpias padrão de reação indicam reações nas quais os reagentes e produtos estão em seus estados padrão. Elas são normalmente registradas para a temperatura de 298,15 K.

6.17 Combinação das Entalpias de Reação: Lei de Hess

A entalpia é uma função de estado; logo, o valor de ΔH é independente do caminho entre os estados inicial e final. Vimos uma aplicação dessa abordagem na Seção 6.12, em que calculamos

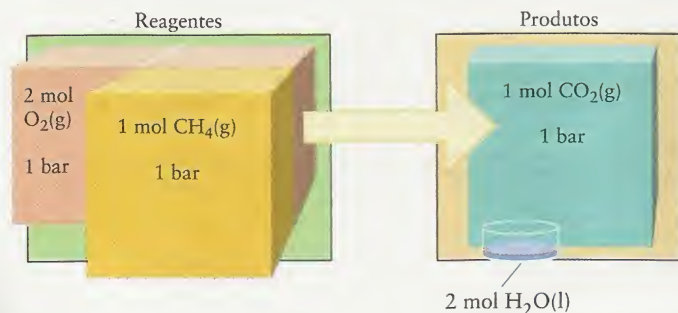



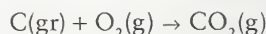
FIGURA 6.29 A entalpia padrão de reação é a diferença de entalpia entre os produtos puros e os reagentes puros, todos sob 1 bar, na temperatura especificada (que é comumente, mas não necessariamente, 298 K). Esse esquema é da combustão do gás metano ao gás dióxido de carbono e ao líquido água.

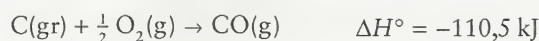
FIGURA 6.28 Variações de entalpia das reações de queima do metano para dar dióxido de carbono e água no estado gás (à esquerda) ou líquido (à direita).

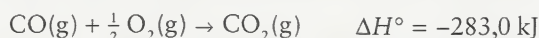
FIGURA 6.30 Se a reação total pode ser separada em um conjunto de etapas, então a entalpia da reação total é a soma das entalpias de reação de cada etapa. Nenhuma das etapas é necessariamente uma reação que ocorra de fato em laboratório.

a variação de entalpia de um processo físico como sendo a soma das variações de entalpia de uma série de duas etapas. A mesma regra aplica-se a reações químicas. Nesse contexto, a regra é conhecida como **lei de Hess**: *a entalpia total da reação é a soma das entalpias de reação das etapas em que a reação pode ser dividida.* A lei de Hess aplica-se mesmo se as reações intermediárias, ou a reação total, não podem ser realizadas na prática. Conhecidas as equações balanceadas de cada etapa e sabendo que a soma dessas equações é igual à equação da reação de interesse, a entalpia de reação pode ser calculada a partir de qualquer seqüência conveniente de reações (Fig. 6.30). Como veremos, a lei de Hess também permite usar dados de combustão, que podem ser facilmente obtidos, para compilar informações sobre muitas reações.

Como exemplo da lei de Hess, vamos examinar a oxidação do carbono, na forma de grafita, representado por C(gr), a dióxido de carbono:

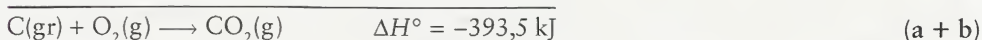
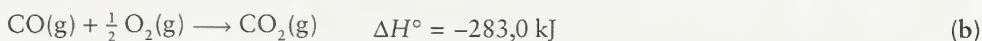
$$C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

Pode-se imaginar que essa reação aconteça em duas etapas. A primeira é a oxidação do carbono a monóxido de carbono:

$$C(gr) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad \Delta H° = -110{,}5 \text{ kJ}$$

A segunda etapa é a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono:

$$CO(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -283{,}0 \text{ kJ}$$

Esse processo em duas etapas é um exemplo de uma **seqüência de reações**, uma série de reações em que os produtos de uma reação são os reagentes de outra reação. A equação da reação total, o resultado final da seqüência, é a soma das equações das etapas intermediárias:

$$C(gr) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H° = -110{,}5 \text{ kJ} \qquad \text{(a)}$$

$$CO(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -283{,}0 \text{ kJ} \qquad \text{(b)}$$

$$C(gr) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -393{,}5 \text{ kJ} \qquad \text{(a + b)}$$

O mesmo procedimento é usado na predição das entalpias de reações que não podem ser medidas diretamente em laboratório. O procedimento está descrito na Caixa de Ferramentas 6.1.

CAIXA DE FERRAMENTAS 6.1

COMO USAR A LEI DE HESS

BASE CONCEITUAL

Como a entalpia é uma função de estado, a variação de entalpia de um sistema depende somente dos estados inicial e final. Portanto, podemos conduzir a reação em uma etapa ou visualizá-la em várias etapas. A entalpia da reação é a mesma nos dois casos.

PROCEDIMENTO

Para usar a lei de Hess, precisamos de uma seqüência de reações que, adicionadas, resultem na equação de interesse. Um procedimento mais sistemático pode ser útil quando a seqüência não é óbvia.

Etapa 1 Selecione um dos reagentes da reação total e escreva uma equação química em que ele também apareça como reagente.

Etapa 2 Selecione um dos produtos da reação total e escreva uma equação química em que ele também apareça como produto. Adicione essa equação à escrita na etapa 1.

Etapa 3 Cancele as espécies não desejadas na soma obtida na etapa 2 adicionando uma equação que tenha a mesma substância ou substâncias no lado oposto da seta.

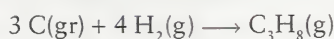
Etapa 4 Após completar a seqüência, combine as entalpias padrão de reação.

Pode ser necessário inverter, em cada etapa, a equação ou multiplicá-la por um fator. Lembre-se da Eq. 18, em que tivemos de mudar o sinal da entalpia de reação para inverter a reação química. Se multiplicarmos os coeficientes estequiométricos por um fator, teremos de multiplicar a entalpia de reação pelo mesmo fator.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 6.7.

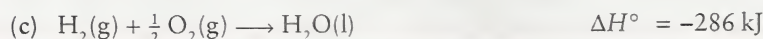
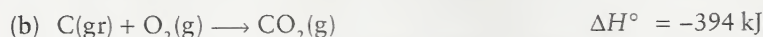
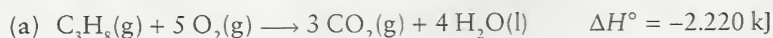
EXEMPLO 6.7 Amostra de exercício: Uso da lei de Hess

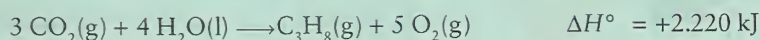
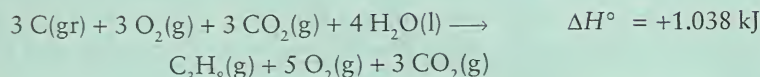
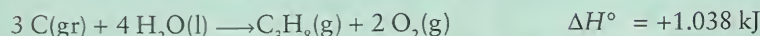
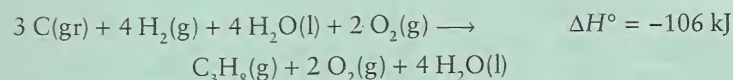
Examinemos a síntese do propano, C_3H_8, um gás usado como combustível em fogões de acampamentos:

$$3\ C(gr) + 4\ H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g)$$

É difícil medir a variação de entalpia dessa reação. As entalpias de reações de combustão, porém, são mais fáceis de medir. Temos os seguintes dados experimentais:

(a) $C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2.220\ kJ$

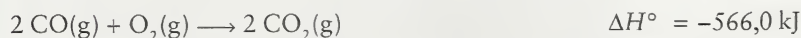
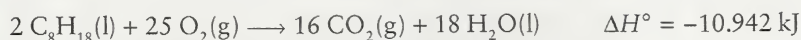
(b) $C(gr) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -394\ kJ$

(c) $H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -286\ kJ$

SOLUÇÃO

Etapa 1 Para tratar o carbono como um reagente, selecione a equação (b) e multiplique-a por 3.	$3\ C(gr) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g)$	$\Delta H° = 3 \times (-394\ kJ) = -1.182\ kJ$
Etapa 2 Inverta a equação (a), mudando o sinal da entalpia de reação.	$3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 5\ O_2(g)$	$\Delta H° = +2.220\ kJ$
Adicione as duas equações precedentes.	$3\ C(gr) + 3\ O_2(g) + 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) + 3\ CO_2(g)$	$\Delta H° = +1.038\ kJ$
Simplifique a equação.	$3\ C(gr) + 4\ H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\ O_2(g)$	$\Delta H° = +1.038\ kJ$
Etapa 3 Para cancelar o reagente H_2O e o produto O_2, não desejados, multiplique a equação (c) por 4 e adicione-a à equação precedente.	$4\ H_2(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 4\ H_2O(l)$	$\Delta H° = 4 \times (-286\ kJ) = -1.144\ kJ$
Etapa 4 Adicione a equações das etapas 2 e 4.	$3\ C(gr) + 4\ H_2(g) + 4\ H_2O(l) + 2\ O_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\ O_2(g) + 4\ H_2O(l)$	$\Delta H° = -106\ kJ$
Simplifique a equação.	$3\ C(gr) + 4\ H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g)$	$\Delta H° = -106\ kJ$

TESTE 6.11A A gasolina, que contém octano, pode queimar até monóxido de carbono se o fornecimento de ar for reduzido. Determine a entalpia padrão de reação da combustão incompleta, no ar, de octano líquido até o gás monóxido de carbono e água líquida, a partir das entalpias padrão de reação da combustão do octano e do monóxido de carbono:

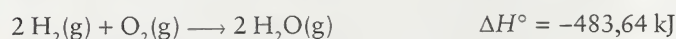
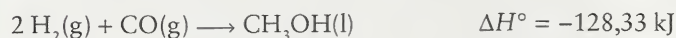
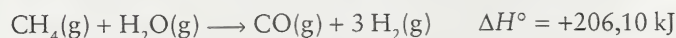
$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -10.942\ kJ$

$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) \qquad \Delta H° = -566{,}0\ kJ$

[*Resposta*: $2\ C_8H_{18}(l) + 17\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO(g) + 18\ H_2O(l), \Delta H° = -6.414\ kJ$]]

TESTE 6.11B O metanol é um combustível líquido de queima limpa, que está sendo considerado substituto da gasolina. Suponha que ele pode ser produzido na reação controlada de oxigênio do ar com metano. Determine a entalpia padrão de reação da formação de 1 mol $CH_3OH(l)$ a partir de metano e oxigênio, dadas as seguintes informações:

$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g) \qquad \Delta H° = +206{,}10\ kJ$

$2\ H_2(g) + CO(g) \longrightarrow CH_3OH(l) \qquad \Delta H° = -128{,}33\ kJ$

$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -483{,}64\ kJ$

As equações termoquímicas das etapas de uma seqüência de reações podem ser combinadas para dar a equação termoquímica da reação total.

6.18 Liberação de Calor nas Reações

Não podemos viver sem as reações de combustão: a oxidação da glicose mantém nossos corpos e a queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) movimenta nossos veículos e aquece nossas casas. Como as reservas de combustíveis fósseis são limitadas, alternativas estão sendo procuradas (Quadro 6.2), mas mesmo esses novos combustíveis serão queimados. Em conseqüência, o estudo da combustão é crítico para nossa sobrevivência.

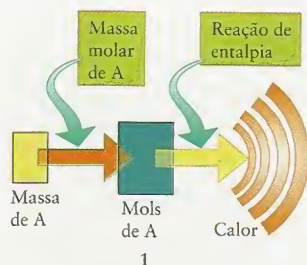
A **entalpia padrão de combustão,** ΔH_c°, é a variação de entalpia por mol de uma substância que é queimada em uma reação de combustão em condições padrão. Os produtos da combustão de um composto orgânico são o gás dióxido de carbono e a água líquida. Se houver nitrogênio, ele é liberado como N_2, a menos que outros produtos sejam especificados.

A Tabela 6.4 e o Apêndice 2A listam algumas entalpias padrão de combustão. Vimos na Caixa de Ferramentas 6.1 como usar as entalpias de combustão para obter as entalpias padrão de reações. Vamos examinar, agora, outra aplicação prática – a escolha de um combustível. Por exemplo, suponhamos que queremos saber quanto calor é liberado na combustão de 150. g de metano. A equação termoquímica permite-nos escrever a seguinte relação

$$1 \text{ mol } CH_4 \simeq 890. \text{ kJ}$$

e usá-la como um fator de conversão da forma usual (1). O processo, que também pode ser aplicado a outros tipos de reação, está ilustrado no Exemplo 6.8.

Massa molar de A — Reação de entalpia
Massa de A → Mols de A → Calor

1

QUADRO 6.2 O Que isso Tem a Ver com... o Meio Ambiente?

Combustíveis Alternativos

Nosso complexo estilo de vida moderno só tornou-se possível pela descoberta e refinamento dos combustíveis fósseis, que são o resultado da decomposição da matéria orgânica enterrada há milhões de anos. O gás natural que aquece nossas casas, a gasolina que abastece nossos automóveis e o carvão que fornece grande parte da energia elétrica são combustíveis fósseis. Vastas reservas de petróleo, a fonte de combustíveis hidrocarbonetos líquidos, tais como a gasolina, e de carvão existem em várias regiões do mundo. Entretanto, embora imensas, essas reservas são limitadas e nós as estamos usando muito mais rapidamente do que novas reservas são descobertas.

Métodos alternativos e auto-sustentáveis de geração de energia, como as energias hidrelétrica, eólica e solar e combustíveis alternativos estão sendo estudados para reduzir a demanda sobre os combustíveis fósseis. Três dos mais promissores combustíveis alternativos são o hidrogênio, o etanol e o metano. O hidrogênio pode ser obtido da água dos oceanos por eletrólise. O etanol é obtido pela fermentação da *biomassa*, um nome dado a materiais vegetais que podem ser queimados ou reagir para produzir combustíveis. O metano é gerado pela digestão bacteriana de resíduos, como detritos e resíduos agrícolas. Nos três casos, o combustível é *renovável*. Isso significa que a fonte de combustível é a cada ano reabastecida pelo sol. O uso de hidrogênio como combustível é discutido na Seção 14.5. Veremos, aqui, o etanol e metano.

O etanol, CH_3CH_2OH, é produzido a partir da fermentação biológica do amido de grãos, principalmente o milho. Atualmente, representa cerca de 10% do volume da gasolina usada nos Estados Unidos, o que reduz a poluição e o uso do petróleo. O átomo de oxigênio da molécula de etanol reduz as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos, ajudando a assegurar a combustão completa. Um "bushel" de milho (cerca de 30 L) pode produzir aproximadamente 10 L de etanol. Um problema do etanol como combustível é que os açúcares e os amidos fermentados para produzi-los são geralmente caros. Entretanto, a celulose de palha e talos de milho descartados como refugo, após a colheita dos grãos, estão agora atraindo a atenção. A celulose é o material estrutural das plantas. Ela é formada por açúcares mais simples, como também acontece com o amido, mas a bactéria que fermenta o amido não pode digerir a celulose. Pesquisas estão sendo realizadas

A biomassa, composta de resíduos de celulose, deste reator está sendo digerida por enzimas especiais que a decompõe em etanol. Essas enzimas estão sendo muito estudadas para aumentar a eficiência da conversão.

TABELA 6.4 Entalpias Padrão de Combustão em 25°C ($kJ \cdot mol^{-1}$)*

Substância	Fórmula	ΔH_c°
benzeno	$C_6H_6(l)$	−3.268
carbono	C(s, grafita)	−3.94
etanol	$C_2H_5OH(l)$	−1.368
etino (acetileno)	$C_2H_2(g)$	1.300.
glicose	$C_6H_{12}O_6(s)$	−2.808
hidrogênio	$H_2(g)$	−286
metano	$CH_4(g)$	−890.
octano	$C_8H_{18}(l)$	−5.471
propano	$C_3H_8(g)$	2.220.
uréia	$CO(NH_2)_2(s)$	−632

*Na combustão, o carbono converte–se em dióxido de carbono, o hidrogênio em água líquida, e o nitrogênio em gás nitrogênio. Mais dados encontram–se no Apêndice 2A.

EXEMPLO 6.8 Cálculo do calor liberado por um combustível

Que quantidade de propano deveríamos levar, quando vamos acampar: será que é realmente necessário um quilograma de gás? Calcule a massa de propano necessária para obter, por combustão, 350 kJ de calor, energia suficiente para aquecer 1 L de água a partir da temperatura ambiente

Estes tanques em uma estação de tratamento de água são usados para gerar metano pela digestão anaeróbica de esgotos. O metano produzido fornece grande parte da energia necessária para a operação da estação.

com enzimas que quebram a celulose em açúcares menores que podem ser digeridos. Esse processo poderia aumentar enormemente a quantidade de biomassa disponível para a produção de combustíveis, porque a palha, a madeira, a grama e praticamente todos os materiais vegetais poderiam ser usados para produzir combustíveis.

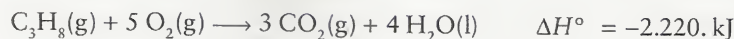
O metano, CH_4, é encontrado em reservas, sob o solo, como o compontente principal do gás natural. Ele também é obtido a partir de materiais biológicos, mas a digestão dos biomateriais é anaeróbica, o que significa que ela ocorre na ausência de oxigênio. Atualmente, muitas plantas de tratamentos de esgotos têm digestores anaeróbicos que produzem o metano utilizado para operar as plantas. Para gerar metano por digestão anaeróbica em larga escala, outros materiais, como açúcares obtidos pela quebra enzimática da biomassa, teriam de ser usados. O metano seria menos útil do que o etanol como combustível para transporte por causa de sua baixa *densidade entálpica*, isto é, a entalpia de combustão por litro. Entretanto, ele pode ser usado em todo lugar onde o gás natural é usado.

O metano e o etanol produzem dióxido de carbono quando queimados e, portanto, contribuem para o efeito estufa e o aquecimento global (Quadro 14.2). Entretanto, eles geram menos dióxido de carbono por grama do que a gasolina e podem ser renovados a cada ano, contanto que o Sol continue a brilhar e produza plantas verdes.

Exercícios relacionados: 6.50 e 6.94.

Leitura complementar: *Biofuels for Sustainable Transportation,* www.ott.doe.gov/biofuels (U.S. Department of Energy, 2002). Energy Information Administration, *Alternative Fuels Information at a Glance,* www.eia.doe.gov/cneaf/alternate/page/fuelalternate.html (U.S. Department of Energy, 2000). *Alternative Fuel Vehicles (AFVs) and High-Efficiency Vehicles,* www.energy.ca.gov/afvs/index.html (California Energy Commission, 2000). R. H. Truly, "Ethanol for transportation," *Issues in Science and Technology.* vol. 18, no. 3, Spring 2002, pp. 17-18. *Alternative Fuels Data Center,* http://www.afdc.doe.gov (U.S. Department of Energy, 2002).

(20°C) até o ponto de ebulição, ao nível do mar (se ignoramos as perdas de calor). A equação termodinâmica é

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2.220.\ kJ$$

ESTRATÉGIA A primeira etapa é converter a quantidade necessária de calor liberado em mols de moléculas de combustível, usando a equação termoquímica. Use, então, a massa molar do combustível para converter mols de moléculas de combustível em gramas.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Encontre a relação entre a variação de entalpia e a quantidade de C_3H_8, usando a equação termoquímica.

$$2.220.\ kJ \simeq 1\ mol\ C_3H_8$$

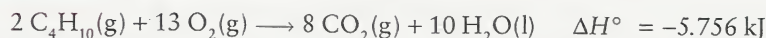
Converta o calor liberado necessário em mols de moléculas de combustível.

$$n_{C_3H_8} = (350.\ kJ) \times \left(\frac{1\ mol\ C_3H_8}{2.220\ kJ}\right)$$

Etapa 2 Use a massa molar do propano, 44,09 g·mol^{-1}, para obter a massa do produto.

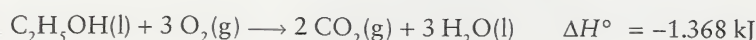
$$m_{C_3H_8} = (350.\ kJ) \times \left(\frac{1\ mol\ C_3H_8}{2.220\ kJ}\right) \times (44{,}09\ g{\cdot}mol^{-1})$$
$$= 6{,}95\ g\ C_3H_8$$

TESTE 6.12A A equação termoquímica da combustão do butano é

$$2\,C_4H_{10}(g) + 13\,O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 10\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -5.756\ kJ$$

Que massa de butano deve ser queimada para fornecer 350. kJ de calor? Seria mais fácil carregar butano ou propano?

[*Resposta*: 7,07 g. O propano seria um pouquinho mais leve.]

TESTE 6.12B Etanol, na forma de gel, é outro combustível muito usado em acampamentos. Que massa de etanol deve ser queimada para fornecer 350. kJ de calor? A equação termoquímica da combustão é

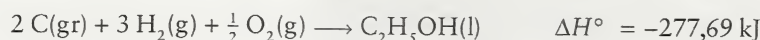
$$C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1.368\ kJ$$

O calor absorvido ou liberado por uma reação pode ser tratado como um reagente ou produto em uma relação estequiométrica.

6.19 Entalpia Padrão de Formação

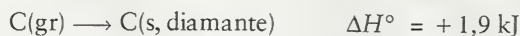
Existem milhões de reações possíveis, e seria impraticável listar cada uma com sua entalpia padrão de reação. Entretanto, os químicos inventaram uma alternativa engenhosa. São duas etapas. Inicialmente, eles relacionam a "entalpia padrão de formação" das substâncias. Depois, eles combinam essas quantidades para obter a entalpia da reação desejada. Vejamos essas duas estapas, uma de cada vez.

A **entalpia padrão de formação**, $\Delta H_f°$, de uma substância é a entalpia padrão da reação de formação de uma substância a partir de seus elementos *na sua forma mais estável*, como na reação

O fósforo é uma exceção: usa-se o fósforo branco porque ele é muito mais facilmente obtido puro do que os outros alótropos, mais estáveis.

$$2\,C(gr) + 3\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l) \qquad \Delta H° = -277{,}69\ kJ$$

em que gr significa grafita, a forma mais estável do carbono, na temperatura normal. Como as entalpias padrão de formação são expressas em quilojoules por mol de substância, nós registramos $\Delta H_f°(C_2H_5OH, l)$. Observe, também, que a substância e seu estado são usados para caracterizar a variação de entalpia e permitir que saibamos de que espécie e de que forma dela estamos falando.

A entalpia padrão de formação de um elemento na sua forma mais estável é definida como zero. Por isso, escrevemos, por exemplo, $\Delta H_f°(O_2, g) = 0$. Isso significa que a entalpia de formação de um elemento, em uma forma que não é a mais estável, é diferente de zero. Por exemplo, a conversão do carbono da grafita em diamante é endotérmica:

$$C(gr) \longrightarrow C(s, diamante) \qquad \Delta H° = +1{,}9\ kJ$$

A entalpia padrão de formação do diamante é, portanto, registrada como $\Delta H_f°(C, diamante) = +1{,}9\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Esse valor diz que, sob pressão constante, 1,9 kJ·mol^{-1}de energia por mol de átomos C devem ser fornecidos, na forma de calor, para transformar o arranjo das ligações da grafita no arranjo das ligações do diamante.

Quando um composto não pode ser sintetizado diretamente a partir de seus elementos (ou a reação é muito difícil de estudar), sua entalpia de formação ainda pode ser determinada a partir da entalpia de combustão (veja o Exemplo 6.10). A Tabela 6.5 e o Apêndice 2A listam alguns valores.

Vejamos, agora, como combinar as entalpias padrão de formação para calcular uma entalpia padrão de reação. Inicialmente, calculamos a entalpia da reação de formação de todos os produtos a partir de seus elementos. Para isso, usamos as entalpias de formação dos produtos. Depois, calculamos a entalpia da reação de formação de todos os reagentes a partir de seus elementos. A diferença entre esses dois totais é a entalpia padrão da reação (Fig. 6.31):

$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{reagentes}) \qquad (22)^*$$

Nessa expressão, os n são os coeficientes estequiométricos da equação química e o símbolo Σ (sigma) representa uma soma. A primeira soma é a entalpia de formação dos produtos. A segunda soma é o mesmo total para os reagentes. O Exemplo 6.9 mostra como usar essa expressão.

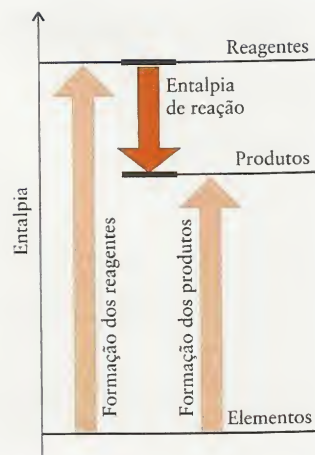



FIGURA 6.31 A entalpia de reação pode ser obtida a partir das entalpias de formação, imaginando-se que os reagentes e produtos se formaram a partir de seus elementos. A entalpia de reação é a diferença entre as entalpias de reagentes e produtos.

EXEMPLO 6.9 Uso das entalpias padrão de formação para calcular uma entalpia padrão de reação

Os amino-ácidos são os tijolos de construção das moléculas de proteínas, que são moléculas com longas cadeias. Eles são oxidados, no organismo, a uréia, dióxido de carbono e água líquida. Será que essa reação é uma fonte de calor para o corpo? Use as informações do Apêndice 2A para predizer a entalpia padrão de reação da oxidação do amino-ácido mais simples, a glicina (NH_2CH_2COOH), um sólido, até uréia, um sólido (H_2NCONH_2), dióxido de carbono, um gás, e água (um líquido). Registre a variação de entalpia em entalpia por mol de moléculas de glicina.

ESTRATÉGIA Espera-se um valor fortemente negativo porque todas as combustões são exotérmicas e, neste caso, a oxidação aparentemente é uma combustão incompleta. Em primeiro lugar, escreva a equação química da reação que interessa. Em segundo lugar, adicione as entalpias padrão de formação dos produtos multiplicando cada valor pelo coeficiente estequiométrico adequado. Lembre-se de que a entalpia padrão de formação de um elemento, na sua forma mais estável, é zero. Finalmente, calcule a entalpia padrão de formação dos reagentes da mesma maneira e use a Eq. 22 para obter a entalpia padrão de reação.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Escreva a equação química da reação.

$$2\,NH_2CH_2COOH(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow H_2NCONH_2(s) + 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

Etapa 2 Calcule a entalpia de formação total dos produtos.

$$\begin{aligned}\sum n\Delta H_f^\circ(\text{prod}) &= \Delta H_f^\circ(H_2NCONH_2, s) + 3\Delta H_f^\circ(CO_2, g) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O, l)\\ &= -333{,}51\ \text{kJ·mol}^{-1} + 3(-393{,}51\ \text{kJ·mol}^{-1}) + 3(-285{,}83\ \text{kJ·mol}^{-1})\\ &= -333{,}51 + (-1.180{,}53) + (-857{,}49)\ \text{kJ·mol}^{-1}\\ &= -2.371{,}53\ \text{kJ·mol}^{-1}\end{aligned}$$

TABELA 6.5 Entalpias Padrão de Formação em 25°C (kJ·mol^{-1})*

Substância	Fórmula	ΔH_f°	Substância	Fórmula	ΔH_f°
Compostos inorgânicos			**Compostos orgânicos**		
amônia	$NH_3(g)$	−46,11	benzeno	$C_6H_6(l)$	+49,0
dióxido de carbono	$CO_2(g)$	−393,51	etanol	$C_2H_5OH(l)$	−277,69
monóxido de carbono	$CO(g)$	−110,53	etino (acetileno)	$C_2H_2(g)$	+226,73
tetróxido de nitrogênio	$N_2O_4(g)$	+9,16	glicose	$C_6H_{12}O_6(s)$	−1.268
cloreto de hidrogênio	$HCl(g)$	−92,31	metano	$CH_4(g)$	−74,81
fluoreto de hidrogênio	$HF(g)$	−271,1			
dióxido de nitrogênio	$NO_2(g)$	+33,18			
óxido nítrico	$NO(g)$	+90,25			
cloreto de sódio	$NaCl(s)$	−411,15			
água	$H_2O(l)$	−285,83			
	$H_2O(g)$	−241,82			

*Uma lista maior é apresentada no Apêndice 2A

Etapa 3 Calcule a entalpia de formação total dos reagentes.

$$\Sigma n H_f°(\text{reagentes}) = 2\Delta H_f°(NH_2CH_2COOH, s) + 3\Delta H_f°(O_2, g)$$
$$= 2(-532{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}) + 3(0)$$
$$= -1.065{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Etapa 4 Da Eq. 22,

$$\Delta H_r° = \Sigma n \Delta H_f°(\text{produtos}) - \Sigma n \Delta H_f°(\text{reagentes})$$
$$= -2.371{,}53 - (-1.065{,}8)\ kJ \cdot mol^{-1} = -1.305{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Etapa 5 Para registrar a variação de entalpia por mol de moléculas de glicina, divida por 2

$$\Delta H_r° = \frac{-1.305{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}}{2} = -652{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Como as reações do organismo ocorrem em solução em água, esse valor não é igual à variação de entalpia da reação no organismo. Entretanto, os dois valores são muito próximos.

TESTE 6.13A Calcule a entalpia padrão de combustão da glicose usando as informações da Tabela 6.4 e do Apêndice 2A.

[*Resposta*: $-2.808\ kJ \cdot mol^{-1}$]

TESTE 6.13B Você teve uma inspiração: talvez os diamantes possam ser um ótimo combustível! Calcule a entalpia padrão de combustão do diamante usando as informações do Apêndice 2A.

As entalpias padrão de formação são comumente determinadas a partir de dados de combustão, com o auxílio da Eq. 22. O procedimento é o mesmo, mas a entalpia padrão da reação é conhecida e o valor desconhecido é uma das entalpias padrão de formação.

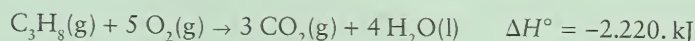
EXEMPLO 6.10 **Uso da entalpia de combustão para calcular uma entalpia de formação**

Use as informações da Tabela 6.5 e a entalpia de combustão do gás propano para calcular a entalpia de formação do propano, um gás que é muito usado em fogões de acampamento e em churrascos ao ar livre.

ESTRATÉGIA Use a Eq. 22 e o procedimento descrito no Exemplo 6.9, porém resolva as equações para a entalpia padrão de formação do propano.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Escreva a equação termoquímica da combustão de 1 mol C_3H_8.

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2.220.\ kJ$$

Etapa 2 Determine a entalpia de formação total dos produtos.

$$\Sigma n \Delta H_f°(\text{produtos}) = 3\Delta H_f°(CO_2, g) + 4\Delta H_f°(H_2O, l)$$
$$= 3(-393{,}51\ kJ \cdot mol^{-1}) + 4(-285{,}83\ kJ \cdot mol^{-1})$$
$$= -1.180{,}53 - 1.143{,}32\ kJ \cdot mol^{-1} = -2.323{,}85\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Etapa 3 Encontre a entalpia total de formação dos reagentes.

$$\Sigma n \Delta H_f°(\text{reagentes}) = \Delta H_f°(C_3H_8, g) + 5\Delta H_f°(O_2, g)$$
$$= \Delta H_f°(C_3H_8, g)$$

Etapa 4 A diferença entre os dois totais é igual à entalpia de reação.

$$-2.323{,}85\ kJ \cdot mol^{-1} - \Delta H_f°(C_3H_8, g) = -2.220.\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Etapa 5 Resolva para $\Delta H_f°(C_3H_8, g)$

$$\Delta H_f°(C_3H_8, g) = -2.323{,}85 - (-2220)\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= -104\ kJ \cdot mol^{-1}$$

TESTE 6.14A Calcule a entalpia padrão de formação do etino, o combustível usado nos maçaricos de solda de oxiacetileno, a partir das informações das Tabela 6.4 e 6.5.

[*Resposta*: $+227\ kJ \cdot mol^{-1}$]

TESTE 6.14B Calcule a entalpia padrão de formação da uréia, $CO(NH_2)_2$,um subproduto do metabolismo das proteínas, a partir das informações das Tabela 6.4 e 6.5.

As entalpias padrão de formação podem ser combinadas para dar a entalpia padrão de qualquer reação.

6.20 Ciclo de Born-Haber

Vimos, na Seção 2.2, que as variações de energia que acompanham a formação de um sólido podem ser estimadas com base em um modelo – o modelo iônico – no qual a principal contribuição para a energia era a interação de Coulomb entre os íons. Entretanto, um modelo pode somente apresentar uma estimativa, e queremos *medir* a variação de energia. Se as energias medidas e calculadas forem semelhantes, poderemos concluir que o modelo iônico é confiável para uma determinada substância. Se as duas energias forem muito diferentes, saberemos que o modelo iônico deve ser melhorado ou, até mesmo, descartado.

Para um determinado sólido, a diferença de entalpia molar entre o sólido e um gás de íons muito separados é chamada de **entalpia de rede** do sólido, ΔH_L:

$$\Delta H_L = H_m(\text{íons, g}) - H_m(\text{sólido}) \qquad (23)$$

A entalpia de rede pode ser identificada com o calor necessário para vaporizar o sólido, sob pressão constante. Quanto maior for a entalpia de rede, mais calor é necessário. Uma quantidade de calor igual à entalpia de rede é liberada quando o sólido se forma a partir dos íons na fase gás.

A entalpia de rede de um sólido não pode ser medida diretamente. Entretanto, podemos obtê-la por outro caminho, um que combina outras medidas e aplica a lei de Hess. Esse procedimento aproveita a primeira lei da termodinâmica e, em particular, o fato de que a entalpia é uma função de estado. O procedimento usa um **ciclo de Born-Haber**, um caminho fechado de etapas, uma das quais é a formação de uma rede sólida a partir de íons na fase gás. A variação de entalpia dessa etapa é o inverso da entalpia de rede. Como o estado final e o estado inicial são idênticos, a soma de todas as variações de entalpia do ciclo é zero. A Tabela 6.6 lista algumas entalpias de rede determinadas dessa maneira.

FIGURA 6.32 Ciclo de Born-Haber usado para determinar a entalpia de rede do cloreto de potássio (veja o Exemplo 6.11). As variações de entalpia estão em quilojoules por mol.

EXEMPLO 6.11 **Uso de um ciclo de Born-Haber para calcular a entalpia de rede**

Imagine um ciclo de Born-Haber e use-o para calcular a entalpia de rede do cloreto de potássio.

ESTRATÉGIA Um ciclo de Born-Haber combina as variações de entalpia que podem ocorrer em um processo que começa com os elementos puros. Eles são atomizados e se transformam em íons na fase gás que, em seguida, formam um sólido iônico que, finalmente, converte-se, de volta, em elementos puros. A única entalpia desconhecida é a da etapa em que o sólido iônico forma-se a partir dos íons na fase gás ($-\Delta H_L$). Como a soma das variações de entalpia do ciclo completo é zero, podemos obter a entalpia de rede, ΔH_L.

SOLUÇÃO A Figura 6.32 mostra o ciclo de Born-Haber para o cloreto de potássio (KCl). As entalpias de formação estão listadas no Apêndice 2A. As energias de ionização e as afinidades eletrônicas são dadas nas Figs. 1.45 e 1.49, respectivamente. Dados mais completos sobre a energia de ionização podem ser obtidos no Apêndice 2D.

Etapa 1 ΔH_f(K, átomo): $+89\ \text{kJ·mol}^{-1}$

Etapa 2 ΔH_f(Cl, átomos): $+122\ \text{kJ·mol}^{-1}$

TABELA 6.6 Entalpias de Rede em 25°C (kJ·mol^{-1})

Halogenetos							
LiF	1.046	LiCl	861	LiBr	818	LiI	759
NaF	929	NaCl	787	NaBr	751	NaI	700.
KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645
AgF	971	AgCl	916	AgBr	903	AgI	887
$BeCl_2$	3.017	$MgCl_2$	2.524	$CaCl_2$	2.260.	$SrCl_2$	2.153
		MgF_2	2.961	$CaBr_2$	1.984		
Óxidos							
MgO	3.850.	CaO	3.461	SrO	3.283	BaO	3.114
Sulfetos							
MgS	3.406	CaS	3.119	SrS	2.974	BaS	2.832

Etapa 3	Energia de ionização de K:	$+418\ kJ\cdot mol^{-1}$
Etapa 4	Entalpia de ganho de eletrón de Cl:	$-349\ kJ\cdot mol^{-1}$
Etapa 5	$\Delta H_f(KCl)$:	$-(-437\ kJ\cdot mol^{-1})$
Etapa 6	Proponha um ciclo cuja soma é zero.	$[89 + 122 + 418 - 349 - (-437)]\ kJ\cdot mol^{-1} - \Delta H_L = 0$
Etapa 7	Resolva a equação para ΔH_L.	$\Delta H_L = (89 + 122 + 418 - 349 + 437)\ kJ\cdot mol^{-1} = +717\ kJ\cdot mol^{-1}$

Portanto, a entalpia de rede do cloreto de potássio é $717\ kJ\cdot mol^{-1}$.

Energias de ionização podem ser encontradas no Apêndice 2D.

TESTE 6.15A Calcule a entalpia de rede do cloreto de cálcio, $CaCl_2$, usando os dados dos Apêndices 2A e 2D.

[*Resposta*: $2.259\ kJ\cdot mol^{-1}$]

TESTE 6.15B Calcule a entalpia de rede do brometo de magnésio, $MgBr_2$.

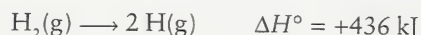
A energia de interação entre os íons é dada pela entalpia de rede, que pode ser determinada com um ciclo de Born-Haber.

6.21 Entalpias de Ligação

Em uma reação química, as ligações existentes são quebradas e novas são formadas. Podemos estimar as entalpias de reação se conhecemos as variações de entalpia que acompanham a quebra e a formação de ligações. A energia de uma ligação química é medida pela **entalpia de ligação,** ΔH_B, que é a diferença entre as entalpias padrão molares $H_m°$, da molécula, X – Y (por exemplo, $H_3C - OH$), e de seus fragmentos X e Y (como CH_3 e OH):

$$\Delta H_B(X - Y) = [H_m°(X, g) + H_m°(Y, g)] - H_m°(XY, g) \qquad (24)$$

Enquanto a entalpia de rede é igual ao calor necessário (em pressão constante) para quebrar um mol de uma substância iônica, a entalpia de ligação é igual ao calor necessário para quebrar um mol de ligações sob pressão constante. Por exemplo, a entalpia de ligação de H_2 é obtida da equação

$$H_2(g) \longrightarrow 2\,H(g) \qquad \Delta H° = +436\ kJ$$

Escrevemos $\Delta H_B(H—H) = 436\ kJ\cdot mol^{-1}$ para registrar esse valor e concluímos que 436 kJ de calor são necessários para dissociar 1 mol $H_2(g)$ em átomos.

Todas as entalpias de ligação são positivas, porque é necessário fornecer calor para quebrar uma ligação. Em outras palavras, a quebra de uma ligação é sempre endotérmica e a formação de uma ligação é sempre exotérmica. Para entender melhor essa conclusão, podemos colocar em gráfico a energia total de dois átomos contra a separação internuclear, para ver como a energia da molécula depende da distância entre os centros dos dois núcleos quando elas se aproximam para formar uma molécula diatômica (Fig. 6.33). A separação que corresponde ao fundo do poço de energia é a distância entre os átomos, quando eles formaram uma ligação (distância de ligação). A energia aumenta rapidamente quando os núcleos se aproximam muito e também aumenta quando os átomos se afastam. Uma entalpia de ligação alta significa que o poço de energia é profundo e que uma grande quantidade de energia é necessária para quebrar a ligação. A Tabela 6.7 lista as entalpias de ligação de algumas moléculas diatômicas.

Distância internuclear

0

Energia potencial, Ep

FIGURA 6.33 Variação da energia de dois átomos quando o comprimento da ligação muda. O comprimento da ligação está na posição do mínimo de energia; a profundidade do poço, abaixo da energia dos átomos separados (bem à direita), determina a entalpia de ligação. Essa curva se parece com a da Fig. 6.21, mas o poço é muito mas profundo e estreito (veja, também, a Fig. 2.15).

TABLE 6.7 Entalpias de Ligação de Moléculas Diatômicas ($kj\cdot mol^{-1}$)

Molécula	ΔH_B
H_2	436
N_2	944
O_2	496
CO	1074
F_2	158
Cl_2	242
Br_2	193
I_2	151
HF	565
HCl	431
HB^+	366
HI	299

Em uma molécula poliatômica, todos os átomos da molécula exercem atração – através de suas eletronegatividades (lembre-se da Seção 2.13) – sobre todos os elétrons da molécula (Fig. 6.34). Como resultado, a energia de ligação entre um determinado par de átomos varia pouco de um composto a outro. Por exemplo, a entalpia de ligação de uma ligação O – H em HO – H ($492\ kJ\cdot mol^{-1}$) difere pouco da mesma ligação em $CH_3O - H$ ($437\ kJ\cdot mol^{-1}$). Essas variações de entalpia de ligação não são muito grandes, de modo que a **entalpia de ligação média**, que também representamos por ΔH_B, serve como guia para a energia de uma ligação de qualquer molécula que contém a ligação (Tabela 6.8). Os valores tabelados são para amostras na fase gás, porque para separar os átomos de moléculas de líquidos e sólidos teríamos de levar em conta também as forças intermoleculares.

As entalpias de reação podem ser estimadas usando-se as entalpias de ligação médias para determinar a energia total necessária para quebrar as ligações dos reagentes e formar as liga-

TABELA 6.8 Entalpias de ligação médias ($kJ\cdot mol^{-1}$)

Ligação	Entalpia de ligação média	Ligação	Entalpia de ligação média
C–H	412	C–I	238
C–C	348	N–H	388
C=C	612	N–N	163
C⩦C*	518	N=N	409
C≡C	837	N–O	210
C–O	360	N=O	630
C=O	743	N–F	195
C–N	305	N–Cl	381
C–F	484	O–H	463
C–Cl	338	O–O	157
C–Br	276		

* No benzeno.

Átomo eletronegativo

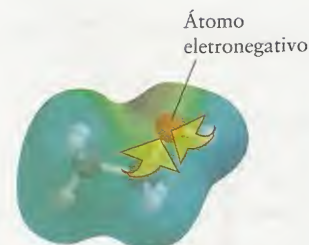
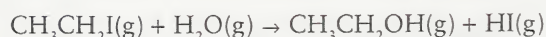



FIGURA 6.34 Diagrama de potencial eletrostático do etanol, C_2H_5OH. Um átomo eletronegativo (aqui, o átomo O) pode atrair elétrons mesmo das regiões mais distantes da molécula. Logo, ele pode influenciar as energias das ligações mesmo entre átomos aos quais ele não está diretamente ligado.

ções dos produtos. A determinação da entalpia de reação através das entalpias de ligação é equivalente a imaginar que todos os reagentes se separam em seus átomos e que estes átomos se recombinam para formar os produtos. Na prática, só as ligações que sofrem alterações são levadas em conta. Como as entalpias de ligação referem-se às substâncias na fase gás, todas elas devem ser gases ou ser convertidas à fase gás.

EXEMPLO 6.12 Uso das entalpias de ligação médias para estimar a entalpia de uma reação

Estime a variação de entalpia da reação entre o iodo-etano, na fase gás, e vapor de água:

$$CH_3CH_2I(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_3CH_2OH(g) + HI(g)$$

ESTRATÉGIA Determine que ligações são quebradas e quais são formadas. Use as entalpias de ligação médias da Tabela 6.8 para estimar a variação de entalpia quando as ligações quebram-se nos reagentes, e a variação de entalpia quando novas ligações formam-se nos produtos. Para moléculas diatômicas, use as informações da Tabela 6.7 que se referem à molécula de interesse. Por fim, adicione a variação de entalpia necessária para quebrar as ligações dos reagentes (um valor positivo) à variação de entalpia que ocorre quando as ligações dos produtos se formam (um valor negativo).

SOLUÇÃO

Etapa 1 Reagentes: quebre a ligação C – I, de CH_3CH_2I (valor médio 238 $kJ\cdot mol^{-1}$), e uma ligação O – H, de H_2O (valor médio 463 $kJ\cdot mol^{-1}$). $\Delta H° = 238 + 463\ kJ = +701\ kJ$

Etapa 2 Produtos: forme uma ligação C – O (valor médio 360. $kJ\cdot mol^{-1}$) e uma ligação H – I (299 $kJ\cdot mol^{-1}$). $\Delta H° = 360 + 299\ kJ = +659\ kJ$

Etapa 3 A variação de entalpia quando as ligações dos produtos formam-se tem de ser negativa. $\Delta H° = -659\ kJ$

Etapa 4 A variação de entalpia total é a soma dos valores das etapas 1 e 2. $\Delta H° = 701 + (-659)\ kJ = +42\ kJ$

Portanto, a reação é endotérmica, principalmente porque uma energia relativamente grande é necessária para quebrar uma ligação O – H de uma molécula de água.

TESTE 6.16A Estime a entalpia padrão da reação $CCl_3CHCl_2(g) + 2\ HF(g) \longrightarrow CCl_3CHF_2(g) + 2\ HCl(g)$.

[*Resposta*: –24 $kJ\cdot mol^{-1}$]

TESTE 6.16B Estime a entalpia padrão da reação de 1,00 mol CH_4(gás) com F_2(gás) para formar CH_2F_2(gás) e HF(gás).

A entalpia de ligação média é a média da variação de entalpia que acompanha a dissociação de um determinado tipo de ligação.

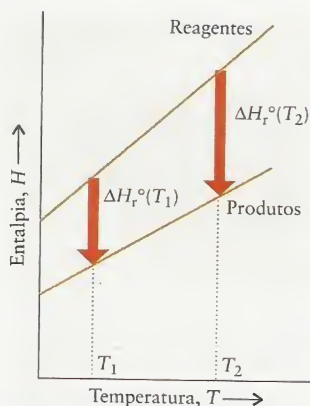



FIGURA 6.35 Se a capacidade calorífica dos reagentes é maior do que a dos produtos, a entalpia dos reagentes crescerá mais abruptamente com o aumento de temperatura. Se a reação é exotérmica, como neste caso, a entalpia de reação ficará mais negativa. Se a reação é endotérmica, a entalpia de reação se tornará menos positiva e pode, até mesmo, tornar-se negativa.

6.22 Variação da Entalpia de Reação com a Temperatura

Suponha que conheçemos a entalpia de reação em uma dada temperatura, mas precisamos conhecê-la em outra temperatura. A temperatura do corpo humano é cerca de 37°C, mas os dados do Apêndice 2A referem-se a 25°C. Será que um aumento 12°C faz muita diferença para a entalpia de reação de um processo metabólico?

As entalpias dos reagentes e produtos aumentam com a temperatura. Se a entalpia total dos reagentes aumenta mais do que a dos produtos quando a temperatura se eleva, então a entalpia de reação de uma reação exotérmica fica mais negativa (Fig. 6.35). Por outro lado, se a entalpia dos produtos aumenta mais do que a dos reagentes quando a temperatura se eleva, então a entalpia de reação fica menos negativa. O aumento de entalpia de uma substância quando a temperatura cresce depende de sua capacidade calorífica, sob pressão constante (Eq. 13b), e é fácil deduzir a **lei de Kirchhoff** (veja o Exercício 6.79).

$$\Delta H_r°(T_2) = \Delta H_r°(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta C_P \qquad (25)^*$$

Para usar essa expressão, precisamos conhecer ΔC_P, a diferença entre as capacidades caloríficas molares, sob pressão constante, dos produtos e reagentes:

$$\Delta C_P = \sum nC_{P,m}(\text{produtos}) - \sum nC_{P,m}(\text{reagentes}) \qquad (26)^*$$

Estes valores podem ser encontrados no Apêndice 2A. Como a diferença entre $\Delta H_r°(T_2)$ e $\Delta H_r°(T_1)$ depende da diferença de capacidades caloríficas dos reagentes e produtos – uma diferença que é normalmente pequena – na maior parte dos casos, a entalpia de reação varia muito pouco com a temperatura e, para pequenas diferenças de temperatura, pode ser tratada como constante.

EXEMPLO 6.13 Amostra de exercício: Predição da entalpia de reação em diferentes temperaturas

A entalpia de reação padrão de $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$ é $-92{,}22$ kJ·mol^{-1}, em 298 K. A síntese industrial ocorre em 450°C. Qual é a entalpia padrão da reação nessa temperatura?

SOLUÇÃO

Etapa 1 Calcule a diferença entre as capacidades caloríficas molares.

$$\Delta C_P = 2C_{P,m}(NH_3, g) - [C_{P,m}(N_2, g) + 3C_{P,m}(H_2, g)]$$
$$= 2(35{,}06\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) - [(29{,}12\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) + 3(28{,}82\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1})]$$
$$= -45{,}46\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$$

Etapa 2 Encontre ΔT.

$$T_2 - T_1 = (450 + 273\ K) - 298\ K = +425\ K$$

Etapa 3 Calcule a variação de entalpia na temperatura final. Use a Eq. 25.

$$\Delta H_r°(450°C) = -92{,}22\ kJ{\cdot}mol^{-1} + (-45{,}46\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) \times (425\ K)$$
$$= -92{,}22\ kJ{\cdot}mol^{-1} - 19{,}32\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$
$$= -115{,}54\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

TESTE 6.17A A entalpia da reação $4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ Al_2O_3(s)$ é -3.351 kJ·mol^{-1}, em 298 K. Estime seu valor em 1.000.°C.

[*Resposta*: -3.378 kJ·mol^{-1}]

TESTE 6.17B A entalpia padrão de formação do nitrato de amônio é $-365{,}56$ kJ·mol^{-1}, em 298,15 K. Estime seu valor em 250.°C.

A variação da entalpia padrão de reação com a temperatura é dada pela lei de Kirchhoff, Eq. 25, em função da diferença das capacidades caloríficas molares, sob pressão constante, entre os produtos e os reagentes.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Calcular as variações de energia interna, o calor e o trabalho de um gás devido à expansão (Exemplo 6.1).
- ❑ 2 Enunciar e explicar as implicações da primeira lei da termodinâmica (Seção 6.6).
- ❑ 3 Calcular as variações de energia interna devidas ao calor e ao trabalho (Teste 6.2).
- ❑ 4 Calcular as mudanças de energia a partir de dados calorimétricos e escrever uma equação termoquímica (Exemplos 6.2 e 6.5).

- ☐ 5 Calcular o trabalho e o calor envolvidos e a variação de energia interna quando um gás ideal sofre expansão isotérmica (Exemplo 6.3).
- ☐ 6 Calcular a variação de energia interna quando um gás ideal é aquecido. (Exemplo 6.4).
- ☐ 7 Determinar a entalpia de vaporização (Teste 6.7).
- ☐ 8 Interpretar a curva de aquecimento de uma substância (Seção 6.13).
- ☐ 9 Distinguir entre energia interna e entalpia de um processo e descrever como medir cada uma (Seção 6.15).
- ☐ 10 Determinar a variação de entalpia de uma reação, dada a variação de energia interna e vice-versa (Teste 6.5 e Exemplo 6.6).
- ☐ 11 Calcular a entalpia de reação total a partir das entalpias das reações em uma seqüência de reações usando a lei de Hess (Caixa de Ferramentas 6.1 e Exemplo 6.7).
- ☐ 12 Calcular a liberação de calor de um combustível (Exemplo 6.8).
- ☐ 13 Usar as entalpias padrão de formação para calcular a entalpia padrão de uma reação e vice-versa (Exemplos 6.9 e 6.10).
- ☐ 14 Calcular a entalpia de rede usando o ciclo de Born-Haber (Exemplo 6.11).
- ☐ 15 Usar as entalpias médias de ligação para estimar a entalpia de uma reação (Exemplo 6.12).
- ☐ 16 Predizer a entalpia de reação em uma temperatura diferente da temperatura dos dados tabelados (Exemplo 6.13).

EXERCÍCIOS

Sistemas

6.1 Identifique os seguintes sistemas como abertos, fechados ou isolados: (a) café em uma garrafa térmica de ótima qualidade; (b) líquido refrigerante na serpentina de uma geladeira; (c) um calorímetro de bomba no qual benzeno é queimado; (d) gasolina queimando em um motor de automóvel; (e) mercúrio em um termômetro; (f) uma planta viva.

6.2 (a) Descreva três maneiras de aumentar a energia interna de um sistema aberto. (b) Quais desses métodos você poderia usar para aumentar a energia interna de um sistema fechado?

Primeira Lei

6.3 O ar de uma bomba de bicicleta é comprimido quando se empurra o pistão. Se o diâmetro interno da bomba é 3,0 cm e o pistão foi empurrado por 20. cm com uma pressão de 2,00 atm, (a) quanto trabalho foi feito na compressão? (b) O trabalho é positivo ou negativo em relação ao ar da bomba?

6.4 Os quatro cilindros de um novo tipo de motor de combustão têm, cada um, um volume de 2,50 L. (Em outras palavras, o volume de cada cilindro se expande 2,50 L cada vez que o combustível entra em ignição.) (a) Se cada pistão dos quatro cilindros é movido com uma pressão de 1,40 kbar e ocorre ignição nos cilindros a cada segundo, quanto trabalho o motor é capaz de fazer em 1,00 minuto? (b) O trabalho é positivo ou negativo em relação ao motor e seus componentes?

6.5 Uma amostra de gás aquecida em um cilindro consume 524 kJ de calor. Ao mesmo tempo, um pistão comprime o gás e realiza 340. kJ de trabalho. Qual é a variação de energia interna do gás durante o processo?

6.6 Uma amostra de gás em um sistema com pistão se expande, realizando 515 kJ de trabalho sobre a vizinhança ao mesmo tempo que 325 kJ de calor são adicionados ao gás. (a) Qual é a variação de energia interna do gás durante o processo? (b) A pressão do gás será maior ou menor no término do processo?

6.7 A energia interna de um sistema aumentou 982 J quando ele absorveu 492 J de calor. (a) O trabalho foi realizado contra ou a favor do sistema? (b) Quanto trabalho foi realizado?

6.8 (a) Calcule o trabalho realizado por um sistema que libera 346 kJ de calor em um processo para o qual a diminuição da energia interna é 125 kJ. (b) O trabalho foi realizado contra ou a favor do sistema durante o processo?

6.9 Um gás em um cilindro foi colocado em um aquecedor e ganhou 5500. kJ de calor. Se o volume do cilindro aumentou de 345 mL para 1846 mL contra uma pressão atmosférica de 750. Torr durante o processo, qual é a variação de energia interna do gás no cilindro?

6.10 Um aquecedor elétrico de 100. W (1 W = 1 $J \cdot s^{-1}$) opera por 10,0 min para aquecer um gás em um cilindro. Ao mesmo tempo, o gás se expande de 2,00 L até 10,00 L contra uma pressão atmosférica constante de 0,975 atm. Qual é a variação de energia interna do gás?

6.11 Em um cilindro de combustão, a variação de energia interna total produzida pela queima de um combustível é –2.573 kJ. O sistema de resfriamento que circunda o cilindro absorve 947 kJ na forma de calor. Quanto trabalho pode ser realizado pelo combustível do cilindro?

6.12 A variação de energia interna na combustão de 1,00 mol $CH_4(g)$ em um cilindro, de acordo com a reação $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$, é –892,4 kJ. Se um pistão ligado ao cilindro realiza 492 kJ de trabalho de expansão devido à combustão, qual é a quantidade de calor perdida pelo sistema (mistura de reação)?

6.13 Diga se cada uma das declarações seguintes sobre um proceso adiabático em um sistema fechado é sempre verdadeira, sempre falsa, ou verdadeira sob certas condições (especifique as condições): (a) $\Delta U = 0$; (b) $q = 0$; (c) q é negativo; (d) $\Delta U = q$; (e) $\Delta U = w$.

6.14 Diga se cada uma das declarações seguintes sobre um proceso diatérmico em um sistema fechado em volume constante é sempre verdadeira, sempre falsa, ou verdadeira sob certas condições (especifique as condições): (a) $\Delta U = 0$; (b) $w = 0$; (c) w é negativo; (d) $\Delta U = q$; (e) $\Delta U = w$.

6.15 (a) Calcule o calor que deve ser fornecido a uma chaleira de cobre de massa 500,0 g, que contém 750,0 g de água, para aumentar sua temperatura de 23,0°C até o ponto de ebulição da água, 100,0°C. (b) Que percentagem do calor foi usada para aumentar a temperatura da água?

6.16 (a) Calcule o calor que deve ser fornecido a um recipiente de 500 g de aço inox, que contém 450,0 g de água, para elevar sua temperatura de 25,0°C até o ponto de ebulição da água, 100,0°C. (b) Que percentagem do calor foi usada para aumentar a temperatura da água? (c) Compare estas respostas com as do Exercício 6.15.

6.17 Uma peça de cobre de massa 20,0 g, em 100,0°C, foi colocada em um recipiente isolado de capacidade calorífica desprezível, que continha 50,7 g de água em 22,0°C. Calcule a temperatura final da água. Imagine que não houve perda de energia para a vizinhança.

6.18 Uma peça de metal de massa 20,0 g, em 100,0°C, foi colocada em um calorímetro que continha 50,7 g de água em 22,0°C. A temperatura final da mistura é 25,7°C. Qual é a capacidade calorífica específica do metal? Imagine que não houve perda de energia para a vizinhança.

6.19 Um calorímetro foi calibrado com um aquecedor elétrico, que forneceu 22,5 kJ de energia e aumentou a temperatura desse calorímetro e da água do banho de 22,45°C para 23,97°C. Qual é a capacidade calorífica do calorímetro?

6.20 A entalpia de combustão do ácido benzóico, C_6H_5COOH, que é freqüentemente usado para calibrar calorímetros, é $-3.227\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Quando 1,236 g de ácido benzóico foi queimado em um calorímetro, a temperatura aumentou 2,345°C. Qual é a capacidade calorífica do calorímetro?

6.21 Calcule o trabalho em cada um dos seguintes processos, começando com uma amostra de gás em um sistema com pistão com $T = 305$ K, $P = 1{,}79$ atm e $V = 4{,}29$ L. (a) expansão irreversível contra a pressão externa constante de 1,00 atm, até o volume final 6,52 L; (b) expansão reversível isotérmica até o volume final 6,52 L.

6.22 Uma amostra de gás em um cilindro de volume 3,42 L, em 298 K e 2,57 atm, se expande até 7,39 L por dois caminhos diferentes. O caminho A é isotérmico e a expansão é reversível. O caminho B envolve 2 etapas. Na primeira, o gás é resfriado em volume constante até 1,19 atm. Na segunda, o gás é aquecido e se expande contra uma pressão externa constante de 1,19 atm, até o volume final de 7,39 L. Calcule o trabalho realizado nos dois processos.

Entalpia

6.23 Que gás tem maior capacidade calorífica molar, NO ou NO_2? Por quê?

6.24 Explique por que as capacidades caloríficas do metano e do etano diferem dos valores esperados para um gás monoatômico ideal e, também, uma da outra. Os valores são 35,309 $J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$ para CH_4 e 52,63 $J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$para C_2H_6.

6.25 Calcule o calor liberado por 5,025 g de Kr(g), em 0,400 atm, que esfria de 97,6°C até 25,0°C, (a) em pressão constante e (b) em volume constante. Imagine que o criptônio comporta-se como um gás ideal.

6.26 Calcule o calor que deve ser adicionado a 10,35 g de Ne(g), em 0,150 atm, para elevar sua temperatura de 25,0°C até 50,0°C (a) em pressão constante e (b) em volume constante. Imagine que o neônio comporta-se como um gás ideal.

6.27 Para cada uma dos seguintes átomos e moléculas, prediga a contribuição feita pelos movimentos moleculares para a capacidade calorífica, $C_{V,m}$: (a) HCN; (b) C_2H_6; (c) Ar; (d) HBr.

6.28 Para cada uma das seguintes moléculas, prediga a contribuição feita pelos movimentos moleculares para a capacidade calorífica, $C_{V,m}$: (a) BF_3; (b) N_2O; (c) HCl; (d) SO_2.

6.29 A radiação, em um forno de microondas, é absorvida pela água da comida que se quer aquecer. Quantos fótons de comprimento de onda 4,50 mm são necessários para aquecer 350. g de água de 25°C até 100°C? Imagine que toda a energia é utilizada no aumento de temperatura.

6.30 Duas amostras, uma de 1 mol N_2 e a outra de 1 mol CH_4, estão em balões idênticos mas separados, cuja temperatura é 500. K. Cada um deles ganha 1200. J de calor em volume constante. Será que a temperatura final das duas amostras é a mesma? Se não, qual dos dois chega à temperatura mais alta? Justifique seu raciocínio.

6.31 A contribuição dos modos vibracionais de alta temperatura para a capacidade calorífica molar de um sólido em volume constante é R para cada modo de vibração. Portanto, para um sólido atômico, a capacidade calorífica molar em volume constante é aproximadamente $3R$. (a) A capacidade calorífica específica de um determinado sólido atômico é $0{,}392\ J{\cdot}K^{-1}.g^{-1}$. O cloreto deste elemento (XCl_2) é 52,7% cloro em massa. Identifique o elemento. (b) Esse elemento cristaliza em uma célula unitária cúbica de face centrada e seu raio atômico é 128 pm. Qual é a densidade desse sólido atômico?

6.32 Estime a capacidade calorífica molar (em volume constante) do gás dióxido de enxofre. Além dos movimentos translacional e rotacional, existe movimento vibracional. A contribuição de cada grau de liberdade vibracional para a capacidade calorífica molar é R. A temperatura necessária para que os modos vibracionais fiquem acessíveis é aproximadamente $\theta = h\nu_{vib}/k$, em que k é a constante de Boltzmann. Os modos vibracionais têm freqüências $3{,}5 \times 10^{13}$ Hz, $4{,}1 \times 10^{13}$ Hz e $1{,}6 \times 10^{13}$ Hz. (a) Qual é o limite de alta temperatura da capacidade calorífica molar em volume constante? (b) Qual é a capacidade calorífica molar, em volume constante, em 1000.K? (c) Qual é capacidade calorífica molar, em volume constante, na temperatura normal?

6.33 (a) Em seu ponto de ebulição, a vaporização de 0,579 mol de CH_4(l) requer 4,76 kJ de calor. Qual é a entalpia de vaporização do metano? (b) Um aquecedor elétrico foi imerso em um frasco de etanol em ebulição, C_2H_5OH, e 22,45 g de etanol foram vaporizados quando 21,2 kJ de energia foram fornecidos. Qual é a entalpia de vaporização do etanol?

6.34 (a) Quando 25,23 g de metanol, CH_3OH, congelaram, 4,01 kJ de calor foram liberados. Qual é a entalpia de fusão do metanol? (b) Uma amostra de benzeno foi vaporizada à pressão reduzida, em 25°C. Quando se forneceu 37,5 kJ de calor, ocorreu vaporização de 95 g de benzeno líquido. Qual é a entalpia de vaporização do benzeno, em 25°C?

6.35 Quanto calor é necessário para converter 50,0 g de gelo, em 0°C, em água, em 25°C (veja as Tabelas 6.2 e 6.3)?

6.36 Se começamos com 155 g de água a 30°C, quanto calor é preciso adicionar para converter todo líquido em vapor, em 100°C (veja as Tabelas 6.2 e 6.3)?

6.37 Coloca-se um cubo de gelo de 50,0 g, em 0°C, em um copo que contém 400 g de água, em 45°C. Qual é a temperatura final do sistema? Imagine que não há perda de calor para a vizinhança (veja as Tabelas 6.2 e 6.3).

6.38 Quando 25,0 g de um metal, em 90°C, são adicionados a 50,0 g de água, em 25°C, a temperatura da água sobe até 29,8°C. Qual é a capacidade calorífica específica do metal?

Entalpias de Reação

6.39 O dissulfeto de carbono pode ser preparado a partir de coque (uma forma impura de carbono) e do enxofre elementar:

$$4\ C(s) + S_8(s) \rightarrow 4\ CS_2(l) \qquad \Delta H° = +358{,}8\ kJ$$

(a) Qual é o calor absorvido na reação de 1,25 mol S_8? (b) Calcule o calor absorvido na reação de 197 g de carbono com excesso de enxofre. (c) Se o calor absorvido na reação foi 415 kJ, quanto CS_2 foi produzido?

6.40 A oxidação de nitrogênio no exaustor quente de motores de jatos e de automóveis ocorre pela reação.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO(g) \qquad \Delta H° = +180{,}6\ kJ$$

(a) Qual é o calor absorvido na formação de 1,55 mol NO? (b) Qual é o calor absorvido na oxidação de 5,45 L de nitrogênio, em 1,00 atm e 273 K? (c) Quando a oxidação de N_2 a NO foi completada em um calorímetro de bomba, o calor absorvido medido foi igual a 492 J. Que massa de gás nitrogênio foi oxidada?

6.41 A combustão de octano é expressa pela equação termoquímica

$$CH_8H_{18}(l) + \tfrac{25}{2}\ O_2(g) \rightarrow 8\ CO_2(g) + 9\ H_2O(l)$$

$$\Delta H° = -5.471\ kJ$$

(a) Estime a massa de octano que deveria ser queimada para produzir calor suficiente para aquecer o ar de uma sala de 12 pés × 12 pés × 8 pés de 40°F até 78°F, em um dia frio de inverno. Use a composição normal do ar para determinar sua densidade e considere a pressão igual a 1,00 atm. (b) Qual é o calor gerado na combustão de 1,0 galão de gasolina (imagine que ela é composta exclusivamente de octano)? A densidade do octano é 0,70 $g.mL^{-1}$.

6.42 Imagine que um carvão de densidade 1,5 $g \cdot cm^{-3}$ é carbono puro (ele é de fato muito mais complicado, mas esta é uma primeira aproximação razoável). A combustão do carbono é descrita pela equação

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -394 \text{ kJ}$$

(a) Calcule o calor produzido quando um pedaço de carvão de 7,0 cm × 6,0 cm × 5,0 cm é queimado. (b) Estime a massa de água que pode ser aquecida de 25°C até 100°C na queima desse pedaço de carvão.

6.43 Um estudante vai à escola diariamente de bicicleta, um percurso de 10. milhas nos dois sentidos, que leva 30. minutos, em cada direção. O estudante utiliza 1.250. $kJ \cdot (h^{-1}$ no esforço de pedalar. A mesma distância necessitaria 0,40 galões de gasolina em um automóvel. Imagine que o estudante vai à escola 150 dias por ano e que a entalpia de combustão da gasolina é igual à entalpia de combustão do octano, cuja densidade é 0,702 $g \cdot cm^{-3}$ (3,785 L = 1 galão). Qual é a energia gasta, em um ano, nessa jornada (a) pela bicicleta e (b) pelo automóvel.

6.44 Calcule o calor gerado por um mistura de 13,4 L de dióxido de enxofre, em 1,00 atm e 273 K e 15,0 g de oxigênio na reação

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g) \qquad \Delta H° = -198 \text{ kJ}$$

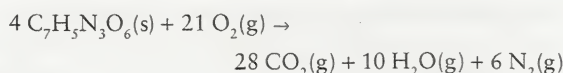
6.45 Em uma certa reação, em pressão constante, $\Delta H = -15$ kJ, e 22 kJ de trabalho de expansão foi realizado pelo sistema. Qual é o valor de ΔU no processo?

6.46 Em uma certa reação, em pressão constante, $\Delta U = -65$ kJ, e 48 kJ de trabalho de expansão foi realizado pelo sistema. Qual é o valor de ΔH no processo?

6.47 O ácido clorídrico oxida o metal zinco em uma reação que produz gás hidrogênio e íons cloreto. Uma peça do metal foi colocada em um aparelho que contém 800. mL de 0,500 M HCl (aq). Se a temperatura inicial da solução de ácido clorídrico é 25°C, qual é a temperatura final da solução? Imagine que a densidade e a capacidade calorífica molar da solução de ácido clorídrico são iguais às da água e que todo o calor é usado para aumentar a temperatura da solução.

6.48 O "gás de síntese" é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano e alguns gases incombustíveis. Um certo gás de síntese contém, por volume, 40% de monóxido de carbono, 25% de gás hidrogênio e 10% de gases incombustíveis. A diferença é metano. Que volume desse gás deve ser queimado para fazer subir 5°C a temperatura de 5,5 L de água. Imagine que o gás está sob 1,0 atm e 298 K.

6.49 A entalpia de formação do trinitro-tolueno (TNT) é -67 $kJ \cdot mol^{-1}$ e, a densidade, 1,65 $g \cdot cm^{-3}$. Em princípio, ele poderia ser usado como combustível de foguetes, com os gases formados na decomposição saindo do foguete para dar o impulso necessário. Na prática, é claro, ele seria extremamente perigoso como combustível, porque é sensível ao choque. Explore seu potencial como combustível de foguete, calculando a densidade de entalpia (a entalpia liberada por litro) na reação

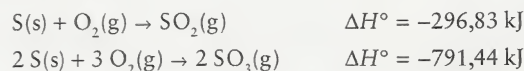
$$4\,C_7H_5N_3O_6(s) + 21\,O_2(g) \rightarrow 28\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g) + 6\,N_2(g)$$

6.50 Um problema com combustíveis que contém carbono é que eles produzem dióxido de carbono ao queimar; logo, uma característica importante na escolha de um combustível é o calor por mol CO_2 produzido. (a) Calcule essa quantidade para metano e octano. (b) Calcule o calor produzido por mol de CO_2 produzido na combustão da glicose. (c) Que processo introduz mais dióxido de carbono no ambiente por quilojoule gerado, queimar octano ou alimentar-se (resultando na combustão de glicose)?

A lei de Hess

6.51 As entalpias padrão de combustão da grafita e do diamante são $-393,51$ $kJ \cdot mol^{-1}$e $-395,41$ $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente. Calcule a variação na entalpia molar da transição grafita → diamante.

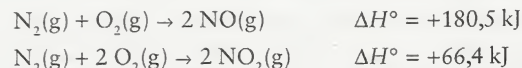
6.52 O elemento enxofre aparece em várias formas, das quais o enxofre rômbico é a mais estável, nas condições normais, e o enxofre monoclínico é ligeiramente menos estável. As entalpias padrão da combustão das duas formas (a dióxido de enxofre) são $-296,83$ $kJ \cdot mol^{-1}$e $-297,16$ $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente. Calcule a variação da entalpia molar da transição rômbico → monoclínico.

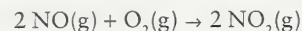
6.53 Dois estágios sucessivos da preparação industrial do ácido sulfúrico são a combustão do enxofre e a oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre. A partir das entalpias padrão de reação

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H° = -296,83 \text{ kJ}$$
$$2\,S(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g) \qquad \Delta H° = -791,44 \text{ kJ}$$

calcule a entalpia de reação da oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre na reação

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$$

6.54 Na preparação de ácido nítrico pela oxidação da amônia, o primeiro produto é óxido nítrico, que é depois oxidado a dióxido de nitrogênio. A partir das entalpias padrão de reação,

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H° = +180,5 \text{ kJ}$$
$$N_2(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \Delta H° = +66,4 \text{ kJ}$$

calcule a entalpia padrão de reação da oxidação do óxido nítrico a dióxido de nitrogênio:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$$

6.55 Determine a entalpia da reação de hidrogenação do etino a etano $C_2H_2(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$, a partir dos seguintes dados $\Delta H_c°(C_2H_2, g) = -1300.$ $kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta H_c°(C_2H_6, g) = -1560.$ $kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta H_c°(H_2, g) = -286.$ $kJ \cdot mol^{-1}$.

6.56 Determine a entalpia da reação de combustão parcial do metano a monóxido de carbono $2\,CH_4(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO(g) + 4\,H_2O(l)$, de $\Delta H_c°(CH_4, g) = -890.$ $kJ \cdot mol^{-1}$ e $\Delta H_c°(CO, g) = -283,0$ $kJ \cdot mol^{-1}$.

6.57 Use as entalpias padrão de formação do Apêndice 2A e calcule a entalpia padrão da reação do ácido nítrico puro com hidrazina:

$$4\,HNO_3(l) + 5\,N_2H_4(l) \rightarrow 7\,N_2(g) + 12\,H_2O(l)$$

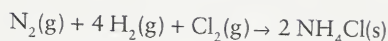
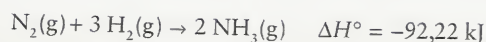
6.58 Use as entalpias padrão de formação do Apêndice 2A e calcule a entalpia padrão da reação da calcita com ácido clorídrico:

$$CaCO_3(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

6.59 Calcule a entalpia de reação da síntese do gás cloreto de hidrogênio $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)$ a partir das seguintes informações:

$$NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s) \qquad \Delta H° = -176,0 \text{ kJ}$$

$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g) \quad \Delta H° = -92{,}22$ kJ

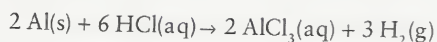
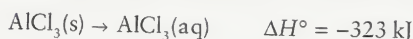
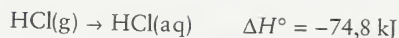
$N_2(g) + 4\,H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,NH_4Cl(s)$

$\Delta H° = -628{,}86$ kJ

6.60 Calcule a entalpia de reação da formação do cloreto de alumínio anidro, $2\,Al(s) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,AlC_3(s)$, a partir dos seguintes dados:

$2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) \rightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$

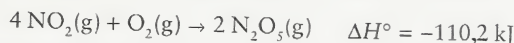
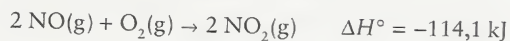
$\Delta H° = -1.049$ kJ

$HCl(g) \rightarrow HCl(aq) \quad \Delta H° = -74{,}8$ kJ

$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g) \quad \Delta H° = -185$ kJ

$AlCl_3(s) \rightarrow AlCl_3(aq) \quad \Delta H° = -323$ kJ

Entalpias Padrão de Formação

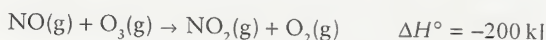
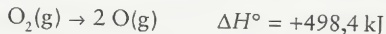
6.61 Calcule a entalpia padrão de formação do pentóxido de dinitrogênio a partir dos seguintes dados:

$2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) \quad \Delta H° = -114{,}1$ kJ

$4\,NO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,N_2O_5(g) \quad \Delta H° = -110{,}2$ kJ

e da entalpia padrão de formação do óxido nítrico, NO (veja o Apêndice 2A).

6.62 Uma reação importante que ocorre na atmosfera é $NO_2(g) \rightarrow NO(g) + O(g)$, que é provocada pela luz do Sol. Que energia deve ser fornecida pelo Sol para que ela ocorra? Calcule a entalpia padrão da reação a partir dos seguintes dados:

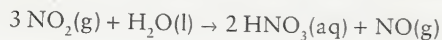
$O_2(g) \rightarrow 2\,O(g) \quad \Delta H° = +498{,}4$ kJ

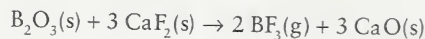
$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H° = -200$ kJ

e de outras informações do Apêndice 2A.

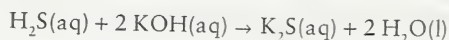
6.63 Calcule a entalpia padrão de formação do $PCl_5(s)$ a partir da entalpia de formação do $PCl_3(l)$ (veja o Apêndice 2A) e de $PCl_3(l) + Cl_2(g) \rightarrow PCl_5(s)$, $\Delta H° = -124$ kJ.

6.64 Use as entalpias padrão de formação do Apêndice 2A para calcular a entalpia padrão de reação de cada um dos seguintes processos:

(a) o estágio final na produção de ácido nítrico, quando o dióxido de nitrogênio é dissolvido e reage com a água:

$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$

(b) a formação do trifluoreto de boro, que é muito usado na indústria química:

$B_2O_3(s) + 3\,CaF_2(s) \rightarrow 2\,BF_3(g) + 3\,CaO(s)$

(c) a formação de um sulfeto pela ação do sulfeto de hidrogênio em uma solução de uma base em água:

$H_2S(aq) + 2\,KOH(aq) \rightarrow K_2S(aq) + 2\,H_2O(l)$

6.65 Use as informações dadas nas Tabelas 6.3, 6.7 e 6.8 para estimar a entalpia de formação de cada um dos seguintes compostos no estado *líquido*. A entalpia de sublimação do carbono é $+717$ kJ·mol^{-1}. (a) H_2O; (b) metanol, CH_3OH; (c) benzeno, C_6H_6 (sem ressonância); (d) benzeno (C_6H_6) (com ressonância).

6.66 Use as informações dadas nas Tabelas 6.3, 6.7 e 6.8 para estimar a entalpia de formação de cada um dos seguintes compostos no estado *líquido*. A entalpia de sublimação do carbono é $+717$ kJ·mol^{-1}. (a) NH_3; (b) etanol, CH_3CH_2OH; (c) acetona, CH_3COCH_3.

Ciclo de Born-Haber

6.67 Use a Fig. 1.49, os Apêndices 2A e 2D e os dados abaixo para calcular a entalpia de rede de Na_2O: $\Delta H_f°(Na_2O) = -409$ kJ·mol^{-1}, $\Delta H_f°(O, g) = +249$ kJ·mol^{-1}.

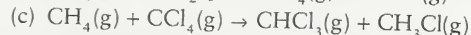
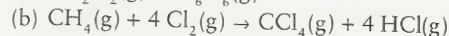
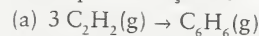
6.68 Use a Fig. 1.49, os Apêndices 2A e 2D e os dados abaixo para calcular a entalpia de rede de $AlCl_3$: $\Delta H_f°(Al, g) = +326$ kJ·mol^{-1}.

6.69 Complete a seguinte tabela (todos os valores são dados em quilojoules por mol).

Composto MX	$\Delta H_f°$ M(g)	Energia de ionização M	$\Delta H_f°$ X(g)	Afinidade eletrônica X	ΔH_L MX	$\Delta H_f°$ MX(s)
(a) NaCl	108	494	122	+349	787	?
(b) Kbr	89	418	97	+325	?	−394
(c) RbF	?	402	79	+328	774	−558

6.70 Imagine que a entalpia de rede de $NaCl_2$ é igual a de $MgCl_2$, use argumentos de entalpia baseados no Apêndice 2A, na Apêndice 2D e na Fig. 1.49 para explicar por que $NaCl_2$ é um composto improvável.

Entalpias de Ligação

6.71 Use as entalpias de ligação das Tabelas 6.7 e 6.8 para estimar a entalpia de reação de

(a) $3\,C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(g)$

(b) $CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + 4\,HCl(g)$

(c) $CH_4(g) + CCl_4(g) \rightarrow CHCl_3(g) + CH_3Cl(g)$

6.72 Use as entalpias de ligação das Tabelas 6.7 e 6.8 para estimar a entalpia de reação de

(a) $HCl(g) + F_2(g) \rightarrow HF(g) + ClF(g)$, sabendo-se que $\Delta H_B(Cl-F) = -256$ kJ · mol^{-1}

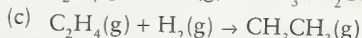
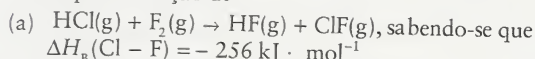
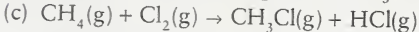
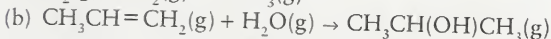
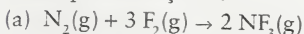
(b) $C_2H_4(g) + HCl(g) \rightarrow CH_3CH_2Cl(g)$

(c) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_3(g)$

6.73 Use as entalpias de ligação das Tabelas 6.7 e 6.8 para estimar a entalpia de reação de

(a) $N_2(g) + 3\,F_2(g) \rightarrow 2\,NF_3(g)$

(b) $CH_3CH{=}CH_2(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3(g)$

(c) $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$

6.74 A entalpia de ligação em NO é 632 kJ·mol^{-1}e a de cada ligação N – O em NO_2 é 469 kJ·mol^{-1}. Use as estruturas de Lewis e as entalpias de ligação médias dadas na Tabela 6.8 para explicar (a) a diferença nas entalpias de ligação das duas moléculas; (b) o fato que as entalpias de ligação das duas ligações, em NO_2, são iguais.

6.75 O benzeno é mais estável e menos reativo do que o esperado pelas estruturas de Kekulé. Use as entalpias de ligação médias da Tabela 6.8 para calcular o abaixamento de energia por mol, decorrente da ressonância entre as estruturas de Kekulé do benzeno.

6.76 Desenhe as estruturas de Lewis de uma molécula hipotética N_6 formada por um anel de seis átomos de nitrogênio. Use as entalpias de ligação para calcular a entalpia da reação de decomposição de N_6 a $N_2(g)$. Você esperaria que N_6 fosse uma molécula estável?

Variação da Entalpia de Reação com a Temperatura

6.77 (a) Use os dados do Apêndice 2A e calcule a entalpia de vaporização do benzeno (C_6H_6) em 298,2 K. A entalpia padrão de

formação do benzeno (gás) é 82,93 $kJ \cdot mol^{-1}$. (b) Sabendo-se que para o benzeno (líquido) $C_{P,m}$ = 136,1 $J \cdot mol^{-1}.K^{-1}$ e para o benzeno (gás) $C_{P,m}$ = 81,67 $J \cdot mol^{-1}.K^{-1}$, calcule a entalpia de vaporização do benzeno no ponto de ebulição (353,2 K). (c) Compare o valor obtido em (b) com o encontrado na Tabela 6.3. Qual é a origem da diferença entre esses valores?

6.78 (a) Use os dados do Apêndice 2A e calcule a entalpia necessária para vaporizar 1 mol $CH_3OH(l)$, em 298,2 K. (b) Sabendo que a capacidade calorífica molar, $C_{P,m}$, do metanol (líquido) é 81,6 $J \cdot mol^{-1}.K^{-1}$ e que a do metanol (gás) é 43,89 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, calcule a entalpia de vaporização do metanol no ponto de ebulição (64,7°C). (c) Compare o valor obtido em (b) com o encontrado na Tabela 6.3. Qual é a origem da diferença entre esses valores?

6.79 Derive a lei de Kirchhoff para uma reação da forma A + 2 B → 3 C + D, levando em conta a variação de entalpia molar de cada substância quando a temperatura aumenta de T_1 até T_2.

6.80 Use as estimativas das capacidades caloríficas molares, em volume constante, dadas no texto (como múltiplos de R) para calcular a variação de entalpia de reação de $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$ quando a temperatura aumenta de 300 K até 500 K. Ignore as contribuições vibracionais para a capacidade calorífica. Na temperatura mais elevada, a reação é mais exotérmica ou menos exotérmica?

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

6.81 Qual é o calor necessário para converter um bloco de gelo de 42,30 g, −5,042°C, em vapor, que está em 150,35°C?

6.82 Uma peça de aço inoxidável de massa 155,7 g, aquecida até 475°C, foi rapidamente imersa em 25,34 g de gelo, em −24°C, em um frasco isolado que foi imediatamente selado. (a) Se não houver perda de energia para a vizinhança, qual será a temperatura final do sistema? (b) Que fases de água estarão presentes e em que quantidades, quando o sistema atingir a temperatura final?

6.83 A capacidade calorífica do iodo líquido é 80,7 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ e a entalpia de vaporização do iodo é 41,96 $kJ \cdot mol^{-1}$ no ponto de ebulição (184,3°C). Use esses dados e as informações do Apêndice 2A para calcular a entalpia de fusão do iodo em 25°C.

6.84 Uma banheira comum pode conter cerca de 100 galões de água. (a) Calcule a massa de gás natural que seria necessário queimar para elevar a temperatura da água de uma banheira desse tamanho de 65°F até 108°F. Suponha que o gás natural é metano puro, CH_4. (b) A que volume de gás, em 25°C e 1 atm de pressão, essa massa corresponde? Veja a Tabela 6.4.

6.85 (a) Use os Gráficos Animados para lançar em gráfico o trabalho executado por um gás que se expande isotérmica e reversivelmente até 10 vezes seu volume original em 100. K, 200. K e 300. K. (b) Quando a temperatura aumenta, a expansão realiza mais trabalho ou menos? (c) Compare o trabalho executado por um gás, em qualquer temperatura dada, quando ele se expande reversível e isotermicamente de 1,00 L até 5,00 L, com o trabalho realizado quando ele se expande reversivelmente de 5,00 L até 9,00 L.

Media Link

6.86 (a) Calcule o trabalho associado à expansão isotérmica e reversível de 1,000 mol de um gás ideal de 7,00 L até 15,50 L, em 25°C. (b) Calcule o trabalho associado com a expansão adiabática irreversível da amostra de gás descrita na parte (a) contra uma pressão atmosférica constante de 760. Torr. (c) Como se compara a temperatura do gás na parte (b) com a temperatura do gás na parte (a) após a expansão?

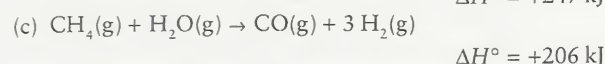
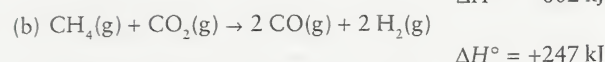
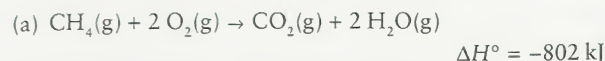
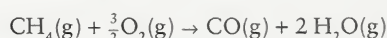
6.87 A luz solar forte bombardeia a Terra com cerca de 1 $kJ \cdot m^{-2}$ em 1s. Calcule a massa máxima de etanol puro que poderia ser vaporizada, em 10 min, em um becher deixado sob luz solar forte, imaginando que a área superficial do etanol é 50. cm^2 e que todo o calor é usado para a vaporização e não para aumentar a temperatura.

6.88 Use as reações (a), (b) e (c) para determinar a variação de entalpia desta reação:

$$CH_4(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) + 2\ H_2O(g)$$

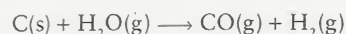
(a) $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$ $\quad \Delta H° = -802$ kJ

(b) $CH_4(g) + CO_2(g) \rightarrow 2\ CO(g) + 2\ H_2(g)$ $\quad \Delta H° = +247$ kJ

(c) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$ $\quad \Delta H° = +206$ kJ

6.89 Anilina, $C_6H_5NH_2(l)$ é um derivado do benzeno em que um átomo de hidrogênio foi substituído por um grupo NH_2. (a) Escreva a equação balanceada da combustão da anilina. (b) Qual é a massa de cada produto quando 0,1754 g de anilina são queimados em excesso de oxigênio? (c) Se o calorímetro de bomba no qual essa reação foi feita tinha um volume de 355 mL, qual foi a pressão mínima de oxigênio, em 23°C, usado para garantir a combustão completa? Considere despresível o volume da anilina.

6.90 A entalpia padrão de formação de acetato de amônio sólido é −616,14 $kJ \cdot mol^{-1}$. Calcule a entalpia padrão de combustão.

6.91 (a) Será que a produção de gás de água (um combustível industrial barato de baixo grau calorífico) é um processo exotérmico ou endotérmico? A reação é

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

(b) Calcule a variação de entalpia da produção de 200. L de hidrogênio, em 500. Torr e 65°C, por essa reação.

6.92 A companhia de cereais ABC está desenvolvendo um novo tipo de cereal para o desjejum, para competir com um produto rival, que eles chamam de Marca X. Pediram-lhe que comparasse o conteúdo de energia dos dois cereais para ver se o novo produto da ABC tem menos calorias. Você, então, queimou amostras de 1,00 g dos cereais com oxigênio em um calorímetro com capacidade calorífica de 600. $J \cdot °C^{-1}$. Quando a amostra de cereal da Marca X queimou, a temperatura aumentou de 300,2 K até 309,0 K. Quando a amostra do cereal da ABC queimou, a temperatura subiu de 299,0 K até 307,5 K. (a) Qual foi a produção de calor de cada amostra? (b) Uma porção de cereal é, normalmente, de 30,0 g. Como você rotularia os pacotes dos dois cereais, para indicar o valor calórico por porção de 30,0 g em joules? Em Calorias nutrientes (quilocalorias)?

6.93 Um automóvel experimental usa hidrogênio como combustível. No começo de uma corrida de teste, o tanque rígido de 30,0 L admitiu 16,0 atm de hidrogênio em 298 K. No fim da corrida, a temperatura do tanque era ainda 298 K, porém a pressão caiu para 4,0 atm. (a) Quantos mols de H_2 foram queimados durante a corrida? (b) Quanto calor, em kilojoules, foi liberado pela combustão daquela quantidade de hidrogênio?

6.94 A entalpia padrão de combustão do hexano, $C_6H_{14}(l)$, é −4.163 $kJ\cdot mol^{-1}$. Use esse fato e os valores das entalpias de combustão de vários compostos orgânicos encontrados no Apêndice 2A para comparar o benzeno, o etanol, o hexano e o octano como possíveis combustíveis. Investigue os seguintes problemas. (a) Calcule o calor produzido por grama de cada uma dessas substâncias. (b) A partir das fontes de referência mais comuns, encontre a densidade de cada líquido e determine o calor produzido por litro de líquido. (c) Use um catálogo químico atual para colocar os líquidos orgânicos em ordem crescente de custo, considerando a mesma quantidade de amostras de pureza semelhante. (d) Com base nessas informações, qual deles você escolheria para combustível?

6.95 (a) Calcule o trabalho que precisa ser realizado, contra a atmosfera, na expansão dos produtos gasosos da combustão de $C_6H_6(l)$, em 25°C. (b) Use os dados do Apêndice 2A e calcule a entalpia da reação. (c) Calcule a variação da energia interna, $\Delta U°$, do sistema.

6.96 Um sistema sofre um processo em duas etapas. Na etapa 1, ele absorve 50. J de calor em volume constante. Na etapa 2, ele cede 5 J de calor, em 1,00 atm, e volta à energia interna original. Determine a variação de volume do sistema durante a segunda etapa e identifique-a como uma expansão ou uma compressão.

6.97 Imagine que 50,0 mL de 0,500 M NaOH(aq) e 50,0 mL de 0,500 M HNO_3(aq), inicialmente em 18,6°C, são misturados e agitados em um calorímetro cuja capacidade calorífica é 525,0 $J\cdot(°C)^{-1}$quando vazio. A temperatura da mistura subiu para 20,0°C. (a) Qual é variação de entalpia da reação de neutralização? (b) Qual é a variação de entalpia da neutralização em quilojoules por mol HNO_3? Considere a capacidade calorífica específica de cada solução como sendo 4,184 $J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$.

6.98 A capacidade calorífica de um certo calorímetro é 488,1 $J\cdot(°C)^{-1}$. Quando 25,0 mL de 0,700 M NaOH(aq) foi misturado nesse calorímetro com 25,0 mL de 0,700 M HCl(aq), inicialmente em 20,00°C, a temperatura aumentou para 21,34°C. Calcule a entalpia de neutralização em quilojoules por mol HCl. Considere a capacidade calorífica específica de cada solução como sendo 4,184 $J\cdot(°C)^{-1}\cdot g^{-1}$.

6.99 Considere a hidrogenação do benzeno a ciclo-hexano, que ocorre por adição em etapas de dois átomos H por etapa:

$$(1)\ C_6H_6(l) + H_2(g) \rightarrow C_6H_8(l) \qquad \Delta H° = ?$$

$$(2)\ C_6H_8(l) + H_2(g) \rightarrow C_6H_{10}(l) \qquad \Delta H° = ?$$

$$(3)\ C_6H_{10}(l) + H_2(g) \rightarrow C_6H_{12}(l) \qquad \Delta H° = ?$$

(a) Desenhe as estruturas de Lewis dos produtos da hidrogenação do benzeno. Se a ressonância é possível, mostre somente uma estrutura ressonante. (b) Use entalpias de ligação para estimar as variações de entalpia de cada etapa e da hidrogenação total. Ignore a deslocalização dos elétrons nesse cálculo. (c) Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entalpia da hidrogenação completa do benzeno a ciclo-hexano. (d) Compare o valor obtido em (c) com o obtido em (b). Explique as diferenças.

6.100 Uma mistura de gás natural é queimada no forno de uma estação geradora de energia na velocidade de 13,0 mol por minuto. (a) Se o combustível continha 9,3 mol CH_4, 3,1 mol C_2H_6, 0,40 mol C_3H_8 e 0,20 mol C_4H_{10}, qual é a massa de $CO_2(g)$ produzida por minuto? (b) Qual é o calor liberado por minuto?

6.101 Robert Curl, Richard Smalley e Harold Kroto receberam o prêmio Nobel de Química, em 1996, pela descoberta da molécula C_{60}, que tem a forma de uma bola de futebol. Essa molécula fundamental foi a primeira de uma nova série de alótropos *moleculares* do carbono. A entalpia de combustão de C_{60} é −25.937 $kJ\cdot mol^{-1}$e a entalpia de sublimação é +233 $kJ\cdot mol^{-1}$. Existem 90 ligações em C_{60}, das quais 60 são simples e 30 são duplas. O C_{60} é como o benzeno, em que há um conjunto de ligações múltiplas para as quais pode-se escrever estruturas de ressonância. (a) Determine a entalpia de formação de C_{60} a partir da entalpia de combustão. (b) Calcule a entalpia de formação esperada de C_{60} a partir das entalpias de ligação, considerando as ligações duplas e simples como estando isoladas. (c) C_{60} é mais ou menos estável do que o previsto pelo modelo de ligações isoladas? (d) Quantifique a resposta da parte (c), dividindo por 60 a diferença entre a entalpia de formação, calculada a partir dos dados de combustão, e a obtida pelo cálculo da entalpia de ligação, para obter o valor por cada carbono. (e) Como o número obtido em (d) se compara com a energia de estabilização por ressonância por carbono do benzeno (a energia de estabilização por ressonância do benzeno é aproximadamente 150 $kJ\cdot mol^{-1}$)? (f) Por que esses números poderiam ser diferentes? A entalpia de atomização de C(gr) é +717 $kJ\cdot mol^{-1}$.

6.102 O produto normal da oxidação de enxofre é SO_2 mas SO_3 também pode se formar. Quando 0,6192 g de enxofre foi queimado com oxigênio ultrapuro em um calorímetro de bomba de capacidade calorífica 5.270 $kJ\cdot(°C)^{-1}$, a temperatura aumentou 1.140°C. Imaginando que todo o enxofre foi consumido na reação, qual foi a relação entre o dióxido de enxofre e o trióxido de enxofre produzido?

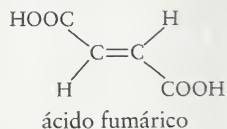
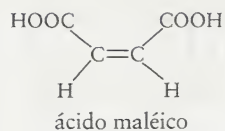
6.103 Qual seria mais exotérmica, a oxidação do 1,3,5-trinitrobenzeno, $C_6H_3(NO_2)_3$, ou a oxidação do 1,3,5-triaminobenzeno, $C_6H_3(NH_2)_3$? Justifique sua resposta com cálculos apropriados.

6.104 Coloque os compostos seguintes na ordem crescente de entalpia de vaporização: CH_4, H_2O, N_2, NaCl, C_6H_6 e H_2. Não procure os valores de entalpia de vaporização na literatura. Explique sua resposta.

6.105 Durante exercícios físicos, as gorduras reagem com água para produzir ácidos graxos. Estes são, então, convertidos em água e dióxido de carbono, uma reação que libera energia. O organismo usa essa energia para suas atividades. Um ácido graxo típico é o ácido láurico, $CH_3(CH_2)_{10}COOH$, que tem o mesmo número de átomos de carbono do açúcar sacarose $C_{12}H_{22}O_{11}$. ΔH_f ($CH_3(CH_2)_{10}COOH$) = −774,6 $kJ\cdot mol^{-1}$ e ΔH_f ($C_{12}H_{22}O_{11}$) = −2.222 $kJ\cdot mol^{-1}$ (a) Que massa de sacarose é necessária para produzir a mesma energia que 15,0 g de ácido láurico? (b) Por que é mais eficiente armazenar energia na forma de gordura do que na forma de carboidratos?

6.106 Um corpo de massa 15,0 kg, inicialmente em repouso, cai de uma altura de 20,0 m em um balde contendo 2,5 L de água. Toda a energia cinética da massa que cai converte-se em calor, que é absorvido pela água. (a) Qual é o aumento de temperatura da água? (b) Qual é o aumento da temperatura da água, se a massa que cai suspende uma segunda massa (uma roldana sem fricção liga as duas massas) e executa 900,0 J de trabalho antes de mergulhar na água?

6.107 Os ácidos maléico e fumárico são dois isômeros cis e trans, respectivamente, cuja fórmula química é $C_4H_4O_4$. Eles são insumos importantes para a indústria química. (a) Calcule a entalpia da isomerização cis-trans. (b) Que isômero tem a entalpia padrão de formação menor? (c) Na reação de combustão desses compostos, o mais negativo é ΔU_c ou ΔH_c? ΔH_c (ácido maléico) = −1.355,2 $kJ\cdot mol^{-1}$ e ΔH_c (ácido fumárico) = −1.334,7 $kJ\cdot mol^{-1}$.

HOOC COOH HOOC H
C=C C=C
H H H COOH
ácido maléico ácido fumárico

6.108 Um sistema de armazenamento de calor solar tem 60 tubos selados. Cada tubo contém 45,6 kg de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. O calor do Sol é absorvido pelo sal, que funde em 30°C para formar uma solução de $CaCl_2$ em água. À noite, o calor é liberado quando o sal recristaliza. Quantos litros de água podem ser aquecidos até 25°C pela recristalização nesse sistema de armazenamento de calor, se a temperatura inicial da água é 15°C? Considere a densidade da água como sendo 1,00 $g \cdot mL^{-1}$ e $\Delta H_{fus}(CaCl_2 \cdot 6H_2O)$ como sendo 27 $kJ \cdot mol^{-1}$.

6.109 Um técnico conduz a reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ SO_3(g)$, em 25°C e 1,00 atm, em um cilindro dotado de um pistão, em pressão constante. No início, estão no cilindro 0,030 mol SO_2 e 0,030 mol O_2. O técnico adiciona, então, um catalisador para iniciar a reação. (a) Calcule o volume do cilindro que contém os gases antes do começo da reação. (b) Qual é o reagente limitante? (c) Imagine que a reação se completa e que a temperatura e a pressão permanecem constantes. Qual é o volume final do cilindro (inclua o reagente que está em excesso, se houver)? (d) Qual é o trabalho executado? Ele é feito contra ou a favor do sistema? (e) Qual é a entalpia trocada? Ela deixa ou entra no sistema? (f) Leve em conta as respostas das partes (d) e (e) para calcular a variação de energia interna da reação.

Termodinâmica: A Segunda e a Terceira Leis

7

Quais São as Idéias Importantes? O sentido natural da mudança corresponde ao aumento da desordem de energia e de matéria. A desordem é medida pela quantidade termodinâmica chamada de entropia. Uma quantidade relacionada – a energia livre – permite a ligação entre a termodinâmica e a descrição do equilíbrio químico.

Por que Precisamos Estudar Este Assunto? A segunda lei da termodinâmica é a chave para compreender por que certas reações químicas apresentam uma tendência natural de ocorrer e outras não. Para aplicar a segunda lei, usamos dois conceitos muito importantes, a entropia e a energia livre. A terceira lei da termodinâmica estabelece os valores númericos destas duas quantidades. Juntas, a segunda e a terceira leis permitem prever os efeitos de mudanças de temperatura e de pressão sobre processos físicos e químicos. Elas também lançam as bases termodinâmicas da discussão do equilíbrio químico, que será explorado em detalhes nos próximos capítulos.

O que Devemos Saber para Entender o Capítulo? A discussão está fundamentada em conceitos relacionados com a primeira lei da termodinâmica, particularmente a entalpia (Seção 6.9) e o trabalho (Seções 6.2 e 6.3).

Algumas coisas ocorrem naturalmente, outras não. A decomposição é natural, a construção exige trabalho. A água flui montanha abaixo naturalmente, mas devemos bombeá-la para levá-la montanha acima. Uma faísca é suficiente para iniciar um vasto incêndio em uma floresta, porém, para esta crescer novamente, a partir de dióxido de carbono e água, é necessária a entrada continuada de energia do sol. Qualquer um que pense sobre o mundo que o cerca deve se perguntar o que determina a direção *natural* de uma mudança. O que leva os acontecimentos para frente? O que leva uma reação até os produtos, ou, em escala maior, o que leva a imensa e intricada rede de reações dos sistemas biológicos em uma direção que conduz, afinal, ao fenômeno extraordinário que chamamos vida? Durante o desenvolvimento deste capítulo, veremos que uma única quantidade, a "entropia", apresenta uma resposta satisfatória e quantitativa para todas essas questões. Ela explica as mudanças físicas e as mudanças mais complexas que acompanham as reações químicas. Veremos, também, que, embora a entropia seja um conceito termodinâmico, no sentido de que ela é uma propriedade do corpo da matéria, ela tem uma interpretação molecular muito clara.

ENTROPIA

A primeira lei da termodinâmica nos diz que, se uma reação ocorre, a energia total do universo (o sistema e sua vizinhança) permanece inalterada. A primeira lei não trata da questão do que está por trás do *se*. Por que algumas reações têm tendência a ocorrer e outras não? Por que as coisas acontecem? Para responder essas questões profundamente importantes sobre o mundo que nos cerca, precisamos avançar um pouco na termodinâmica e aprender mais sobre a energia, além do fato de que ela é conservada.

7.1 Mudança Espontânea

Uma **mudança espontânea** é uma mudança que tende a ocorrer sem necessidade de indução por uma influência externa. Um exemplo simples é o resfriamento de um bloco de metal quente até alcançar a temperatura da vizinhança (Fig. 7.1). A mudança inversa, um bloco de metal que, espontaneamente, esquenta mais do que a vizinhança, nunca foi observada. A expansão de um gás no vácuo também é espontânea (Fig. 7.2). Um gás não tende a se contrair espontaneamente em uma parte do recipiente.

Espontâneo
Não-espontâneo

FIGURA 7.1 Um bloco metálico quente (acima) esfria espontaneamente até a temperatura da vizinhança (abaixo). O processo inverso, no qual um bloco que está na temperatura da vizinhança se aquece espontaneamente, não ocorre.

Uma mudança espontânea não precisa ser necessariamente rápida. O melaço tem tendência espontânea a escorrer quando a lata é inclinada, mas em temperaturas baixas o fluxo pode ser muito lento. O hidrogênio e o oxigênio têm tendência a reagir para formar água – a reação é espontânea no sentido termodinâmico –, mas a mistura dos dois gases pode ser estocada por séculos, desde que ela não seja acesa por uma faísca. Os diamantes têm a tendência natural de se transformarem em grafita, mas permanecem inalterados por incontáveis anos – na escala humana, os diamantes são, na prática, eternos. *Um processo espontâneo tem a tendência natural de ocorrer. Isso não necessariamente acontece em uma velocidade significativa.* Neste capítulo, e sempre que estivermos investigando a termodinâmica das mudanças, devemos nos lembrar de que estamos explorando apenas a *tendência* de um processo ocorrer. Se essa tendência ocorrerá na prática, depende da velocidade. As velocidades estão fora do domínio da termodinâmica e serão examinadas no Capítulo 13.

As mudanças podem ser induzidas em uma direção "não-natural". Por exemplo, podemos forçar a passagem de corrente elétrica através de um bloco metálico para aquecê-lo até uma temperatura superior à da vizinhança. Podemos forçar um gás a ocupar um volume menor, empurrando um pistão. Porém, para produzir uma mudança não-espontânea, temos sempre que *forçar* o acontecimento, influenciando de fora o sistema. Em resumo, *uma mudança não-espontânea só pode ser efetuada quando se exerce trabalho contra o sistema.*

Um processo é espontâneo se ele apresenta a tendência de ocorrer sem estar sendo induzido por uma influência externa. Mudanças espontâneas não são necessariamente rápidas.

7.2 Entropia e Desordem

Em ciência, para descobrir as leis da natureza, nós procuramos as tendências das ações. Quais são as tendências comuns a todas as mudanças espontâneas? Para descobrir uma tendência, é melhor começar com exemplos bem simples, porque as tendências provavelmente serão mais evidentes. Por isso, examinemos duas mudanças espontâneas muito simples – o resfriamento de um metal quente e a expansão de um gás – em nível molecular, para tentar encontrar as tendências comuns.

O resfriamento de um bloco de metal quente ocorre porque a energia dos átomos que vibram vigorosamente tende a se espalhar pela vizinhança. A mudança inversa não pode ser observada porque é muito improvável que a energia seja recolhida da vizinhança e concentrada em um pequeno bloco de metal. As moléculas de um gás que se movem aleatoriamente espalham-se por todo o recipiente. É igualmente improvável que o movimento aleatório leve todas elas, ao mesmo tempo, para um canto do recipiente. A tendência que começa a emergir é que *a energia e a matéria tendem a ficar mais desordenadas*. Durante o desenvolvimento deste capítulo veremos como usar a idéia do aumento da desordem para explicar qualquer mudança espontânea. Como veremos, na termodinâmica o sentido de "desordem" é mais amplo e mais rico do que meramente o de "desarrumação".

Na linguagem da termodinâmica, essa idéia simples é expressa como **entropia**, S, uma medida da desordem. *Entropia baixa significa pouca desordem e entropia alta significa muita desordem.* Ou seja, podemos expressar a tendência que identificamos como

- A entropia de um sistema isolado aumenta no decorrer de qualquer mudança espontânea.

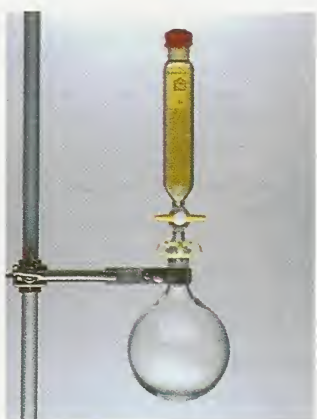
Assim, o resfriamento do metal quente é acompanhado pelo aumento da entropia quando a energia se espalha pela vizinhança. O "sistema isolado" (universo), neste caso, é o bloco e sua vizinhança imediata. Do mesmo modo, a expansão de um gás é acompanhada por um aumento de entropia quando as moléculas se espalham pelo vaso. A tendência que identificamos é uma versão da **segunda lei da termodinâmica**. A direção natural do universo é ir da ordem para a desor-

Espontâneo
Não-espontâneo

FIGURA 7.2 Um gás preenche espontaneamente o recipiente. Um cilindro de gás que contém o gás marrom dióxido de nitrogênio (na peça de vidro superior da aparelhagem, na ilustração ao lado, parte superior) está ligado a um frasco vazio. Ao abrir-se a válvula entre eles, o gás preenche espontaneamente os dois recipientes (ilustração ao lado parte inferior). O processo inverso, no qual o gás que já está em ambos os recipientes recua espontaneamente para o vaso superior, não ocorre.

dem, da menor para a maior entropia. Para medidas experimentais, um pequeno sistema isolado, como uma garrafa isolada termicamente ou um calorímetro, pode representar o universo.

Em resumo, as coisas pioram.

Precisamos de uma definição quantitativa da entropia para medir e predizer com precisão a desordem. Se a temperatura for constante, a *variação* de entropia de um sistema pode ser calculada pela seguinte expressão:

Nós generalizamos a definição na próxima seção para incluir variações em que a temperatura não é constante.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (1)^*$$

em que q é a energia transferida como calor e T é a temperatura (absoluta) na qual ocorre a transferência. O subscrito "rev" em q significa que a energia tem de ser transferida *reversivelmente*, no sentido descrito na Seção 6.3. Em uma transferência reversível de energia, na forma de calor, as temperaturas da vizinhança e do sistema são infinitesimalmente diferentes. Quando o calor é medido em joules e a temperatura em kelvins, a mudança de entropia (e a entropia, ela mesma) é medida em joules por kelvins ($J{\cdot}K^{-1}$).

EXEMPLO 7.1 Amostra de exercício: Cálculo da variação de entropia quando um sistema é aquecido

Colocou-se um frasco grande de água em um aquecedor e 100. J de energia foram transferidos reversivelmente para a água em 25°C. Qual é a variação de entropia da água?

SOLUÇÃO

$$\text{De } \Delta S = \frac{q_{rev}}{T}, \quad \Delta S = \frac{100.\text{ J}}{(273{,}15 + 25)\text{ K}} = \frac{1{,}00 \times 10^2\text{ J}}{298\text{ K}} = +0{,}336\text{ J}{\cdot}\text{K}^{-1}$$

Observe que a entropia da água aumenta, como resultado do fluxo de calor em sua direção. Usamos "um frasco grande de água" para garantir que a temperatura permaneça virtualmente constante durante a transferência de calor: a Eq. 1 aplica-se somente quando a temperatura não varia.

TESTE 7.1A Calcule a variação de entropia de um grande bloco de gelo quando 50. J de energia, na forma de calor, são removidos reversivelmente, em uma geladeira em 0°C.

[*Resposta*: $-0{,}18\ J{\cdot}K^{-1}$]

TESTE 7.1B Calcule a variação de entropia de um grande recipiente que contém cobre fundido quando 50. J de energia, na forma de calor, são retirados reversivelmente em 1.100.°C.

A definição de ΔS na Eq. 1 faz mais sentido quando pensamos sobre o significado físico de cada termo. A transferência de uma grande quantidade de energia, na forma de calor, (q_{rev} grande) deve provocar muita desordem no sistema e espera-se que haja um grande aumento de entropia. Este raciocínio sugere que ΔS é diretamente proporcional a q_{rev}. Mais ainda, para uma determinada transferência de energia, espera-se maior variação na desordem quando a temperatura é baixa do que quando ela é alta. Pense em como um espirro em uma biblioteca silenciosa atrai a atenção, mas em uma rua barulhenta pode passar despercebido. De maneira semelhante, a energia que entra no sistema afetará mais visivelmente as moléculas de um sistema frio, que tem pouco movimento térmico, do que as moléculas de um sistema quente, em que elas já estão em movimento vigoroso.

Uma característica muito importante da entropia, que não é imediatamente óbvio na Eq. 1, mas pode ser provado usando-se a termodinâmica, é que *a entropia é uma função de estado*. Esta propriedade é consistente com o fato de ser a entropia uma medida da desordem, porque o estado da ordem de um sistema depende somente do momento atual e independe de como esse estado foi atingido.

Como a entropia é uma função de estado, a variação de entropia de um sistema não depende do caminho entre os estados inicial e final. Isto significa que, para calcular a variação de entropia entre dois estados ligados por um caminho *irreversível*, podemos utilizar um caminho *reversível* entre os mesmos dois estados e, então, usar a Eq. 1. Suponha, por exemplo, que um gás ideal sofra uma expansão livre, em temperatura constante. Para calcular a variação de entropia, permitimos que o mesmo gás realize uma expansão isotérmica reversível entre os mesmos volumes inicial e final, calculamos o calor absorvido no processo e usamos a Eq. 1 (veja um exemplo deste tipo de cálculo no Exemplo 7.12). Como a entropia é uma função de esta-

do, a variação de entropia calculada por este caminho reversível é igual à calculada para a expansão livre entre os mesmos dois estados.

A entropia é uma medida da desordem. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a entropia de um sistema isolado aumenta em qualquer processo espontâneo. A entropia é uma função de estado.

7.3 Variações de Entropia

Podemos esperar que a desordem de um sistema aumente quando um sistema é aquecido porque o fornecimento de energia aumenta o movimento térmico das moléculas. O aquecimento aumenta a **desordem térmica**, a desordem proveniente dos movimentos térmicos das moléculas. Podemos também esperar que a entropia cresça quando uma determinada quantidade de matéria se expande até um volume maior ou se mistura com outra substância. Esses processos espalham as moléculas da substância e aumentam a **desordem de posição**, isto é, a desordem associada às posições relativas das moléculas.

A Eq. 1 permite expressar quantitativamente essas mudanças. Vamos, primeiramente, calcular a variação de entropia quando uma substância é aquecida.

COMO FAZEMOS ISSO?

Estes casos especiais incluem qualquer processo isotérmico, como a expansão isotérmica de um gás e a transferência de energia nos pontos de congelamento ou de ebulição (veja a Seção 7.4).

Para derivar uma expressão para a variação de entalpia quando um sistema é aquecido, é preciso reconhecer que a Eq. 1 só pode ser aplicada quando a temperatura permanece constante durante o fluxo de calor para o sistema. Exceto em casos especiais, isso só pode ocorrer em transferências infinitesimais de calor; logo, temos de dividir o cálculo em um número infinito de passos infinitesimais, cada um deles ocorrendo em temperatura constante, porém ligeiramente diferente, e, então, adicionar todas essas mudanças infinitesimais. Em outras palavras, é preciso usar o cálculo integral. Para uma transferência infinitesimal, dq_{rev}, na temperatura T, o aumento de entropia também é infinitesimal e, em vez da Eq. 1, escrevemos

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Podemos relacionar a energia fornecida, na forma de calor, ao aumento de temperatura, dT, que ela provoca, escrevendo,

$$dq_{rev} = CdT$$

em que C é a capacidade calorífica do sistema (esta é a forma infinitesimal da Eq. 12 do Capítulo 6, que também se aplica a mudanças reversíveis). Se a variação de temperatura ocorre em volume constante, usamos a capacidade calorífica em volume constante, C_V. Se ela ocorre em pressão constante, usamos a capacidade calorífica em pressão constante, C_P. Combinando as duas equações precedentes, temos

$$dS = \frac{CdT}{T}$$

Supondo que a temperatura de uma amostra aumenta de T_1 até T_2, a variação total de entropia é a soma (integral) de todas essas variações infinitesimais:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T}$$

Para obter a integral, imaginamos que a capacidade calorífica não depende da temperatura na faixa de interesse e, por isso, C pode ser colocado fora da integral.

$$\Delta S = C\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Para calcular a integral, usamos a integral padrão

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante}$$

Mostramos que, se que a capacidade calorífica pode ser tratada como constante na faixa de temperatura de interesse, a variação de entropia que ocorre durante o aquecimento de um sistema de T_1 até T_2 é dada por

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (2)^*$$

em que C é a capacidade calorífica do sistema (C_V se o volume é constante e C_P se a pressão é constante). Observe que se T_2 é maior do que T_1, então, $T_2/T_1 > 1$, o logaritmo da razão é positivo e, portanto, ΔS é positivo, correspondendo ao aumento esperado de entropia quando a temperatura aumenta. Neste caso, "desordem térmica" significa que as moléculas podem popular uma faixa maior de energias diferentes na temperatura mais alta. Existe, portanto, uma probabilidade menor de que a molécula tenha uma determinada energia. Esta interpretação da desordem será melhor desenvolvida na Seção 7.6.

EXEMPLO 7.2 Cálculo da variação de entropia provocada por um aumento de temperatura

A temperatura de uma amostra de gás nitrogênio de volume 20,0 L em 5,00 kPa aumenta de 20.°C até 400.°C em volume constante. Qual é a variação de entropia do nitrogênio? A capacidade calorífica molar do nitrogênio, em volume constante, $C_{V,m}$, é 20,81 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Imagine que o comportamento é ideal.

ESTRATÉGIA Espera-se que a variação de entropia seja positiva, porque a desordem térmica de um sistema aumenta quando a temperatura aumenta. Use a Eq. 2, com a capacidade calorífica em volume constante, $C_V = nC_{V,m}$. Use as condições iniciais, juntamente com a lei dos gases ideais, $PV = nRT$, para encontrar a quantidade (em mols) de moléculas do gás. Não se esqueça de usar a temperatura em kelvins. Como os dados estão em litros e quilopascals, use R nestas unidades. Como sempre, evite erros de arredondamento fazendo os cálculos numéricos somente no último estágio possível.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Converta as temperaturas para kelvins. $T_1 = 20. + 273\text{ K} = 293\text{ K}$
$T_2 = 400. + 273\text{ K} = 673\text{ K}$

Etapa 2 Encontre a quantidade de N_2 a partir de $n = PV/RT$.

$$n = \frac{(5{,}00\text{ kPa}) \times (20{,}0\text{ L})}{(8{,}31447\text{ L·kPa·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (293\text{ K})} = \frac{5{,}00 \times 20{,}0}{8{,}31447 \times 293}\text{mol}$$

Etapa 3 Calcule a variação de entropia de $\Delta S = C_V \ln T_2/T_1 = nC_{V,m} \ln T_2/T_1$.

$$\Delta S = \left(\frac{5{,}00 \times 20{,}0}{8{,}31447 \times 293}\text{mol}\right) \times (20{,}81\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln\frac{673\text{ K}}{293\text{ K}} = +0{,}710\text{ J·K}^{-1}$$

A mudança é positiva (um aumento), como se esperava.

TESTE 7.2A A temperatura de 1,00 mol He(g) aumenta de 25°C até 300.°C, em pressão constante. Qual é a variação de entropia do hélio? Imagine comportamento ideal e use $C_{P,m} = \frac{5}{2}R$.

[*Resposta*: +13,6 $J{\cdot}K^{-1}$]

TESTE 7.2B A temperatura de 5,5 g de aço inoxidável aumenta de 20°C até 100°C. Qual é a variação de entropia do aço inoxidável? A capacidade calorífica específica do aço inoxidável é 0,51 $J{\cdot}(°C)^{-1}{\cdot}g^{-1}$.

Algumas trocas espontâneas são acompanhadas por aumento de volume. Como o volume maior permite que as moléculas ocupem um número muito maior de posições, podemos esperar que a desordem de posição e, portanto, a entropia aumente à medida que o volume ocupado pela amostra cresce. Pode-se usar, novamente, a Eq. 1 para transformar essa idéia intuitiva em uma expressão quantitativa da variação de entropia da expansão isotérmica de um gás ideal.

Escolhemos uma expansão isotérmica porque a temperatura e o volume afetam a entropia de uma substância e, neste momento, não queremos ter de levar em conta as variações de temperatura e de volume simultaneamente.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para derivar uma expressão para a dependência entre a entropia e o volume de um gás ideal pode-se usar a Eq. 1 diretamente, desde que a expansão seja isotérmica, isto é, que T seja constante. Usa-

se, então a primeira lei, na forma $\Delta U = q + w$ para relacionar q de uma expansão isotérmica reversível com a mudança de volume do gás. Sabemos que $\Delta U = 0$, para a expansão isotérmica de um gás ideal (Seção 6.8), e podemos, então, concluir que $q + w = 0$ e, portanto, $q = -w$. A mesma relação se aplica se a transformação é feita reversivelmente, e podemos escrever $q_{rev} = -w_{rev}$. Portanto, para obter q_{rev}, basta calcular o trabalho realizado quando um gás ideal se expande reversível e isotermicamente e mudar o sinal. Para isso, podemos usar a seguinte expressão, obtida na Seção 6.3:

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Substituindo-se na expressão da entropia, temos

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = -\frac{w_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Mostramos que a variação de entropia de um gás ideal, quando ele se expande isotermicamente de um volume V_1 até um volume V_1, é

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (3)^*$$

em que n é a quantidade de moléculas de gás (em mols) e R é a constante dos gases (em joules por kelvin por mol). Como esperado, quando o volume final é maior do que o volume inicial ($V_2 > V_1$), a variação de entropia é positiva e corresponde a um aumento de entropia. Como a entropia é uma função de estado, a mesma expressão se aplica, seja a expansão, entre os mesmos dois estados, reversível ou irreversível.

EXEMPLO 7.3 **Amostra de exercício: Cálculo da variação de entropia da expansão isotérmica de um gás ideal**

Qual é a variação de entropia do gás quando 1,00 mol $N_2(g)$ se expande isotermicamente de 22,0 L até 44,0 L?

SOLUÇÃO

De $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$, $\quad \Delta S = (1{,}00 \text{ mol}) \times (8{,}314\,47 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln \frac{44{,}0 \text{ L}}{22{,}0 \text{ L}}$

$= +5{,}76 \text{ J·K}^{-1}$

Como era esperado, a entropia aumenta quando o volume disponível para o gás aumenta.

TESTE 7.3A Calcule a variação de entropia molar quando um gás ideal é comprimido isotermicamente até a metade de seu volume inicial.

[*Resposta*: $-5{,}76 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$]

TESTE 7.3B Calcule a variação de entropia molar quando o dióxido de carbono se expande isotermicamente até 10 vezes o seu volume inicial (trate o dióxido de carbono como um gás ideal).

EXEMPLO 7.4 **Cálculo da variação de entropia com a pressão**

Calcule a variação de entropia quando a pressão de 0,321 mol $O_2(g)$ aumenta de 0,300 atm até 12,00 atm, em temperatura constante.

ESTRATÉGIA Podemos usar a lei dos gases ideais – especificamente, a lei de Boyle – para expressar a razão de volumes da Eq. 3, em termos da razão das pressões inicial e final. Como a pressão é inversamente proporcional ao volume (lei de Boyle), sabemos que, em temperatura constante, $V_2/V_1 = P_1/P_2$. Portanto, segue-se, da Eq. 3, que a variação de entalpia em temperatura constante é

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

em que P_1 é a pressão inicial e P_2 é a pressão final.

SOLUÇÃO

De $\Delta S = nR\ln\dfrac{P_1}{P_2}$, $\Delta S = (0{,}321 \text{ mol}) \times (8{,}314\,47 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times \ln\dfrac{0{,}300 \text{ atm}}{12{,}00 \text{ atm}}$

$= -9{,}85 \text{ J·K}^{-1}$

A entropia diminui, como era esperado para uma amostra que foi comprimida, em temperatura constante, até um volume menor.

TESTE 7.4A Calcule a variação de entropia quando a pressão de 1,50 mol Ne(g) aumenta isotermicamente de 5,00 bar até 20,00 bar. Considere o comportamento do gás ideal.

[*Resposta*: $-17{,}3$ J·K^{-1}]

TESTE 7.4B Calcule a variação de entropia quando a pressão de 70,9 g de gás cloro aumenta isotermicamente de 3,00 kPa até 24,00 kPa. Imagine que o comportamento do gás é ideal.

A entropia de um sistema aumenta quando a temperatura aumenta e, também, durante uma expansão isotérmica.

7.4 Variações de Entropia que Acompanham as Mudanças de Estado Físico

Pode-se esperar que a entropia aumente quando um sólido funde-se e suas moléculas tornam-se mais desordenadas. Do mesmo modo, pode-se esperar um aumento maior da entropia quando o líquido vaporiza e suas moléculas, em movimento altamente caótico, passam a ocupar um volume muito maior.

Desenvolveremos, nesta seção, expressões para a variação de entropia na temperatura de transição em uma pressão determinada. Por exemplo, se a pressão é 1 atm, estas expressões só se aplicam na temperatura T_f (em que f é fusão) do **ponto de fusão normal**, isto é, na temperatura em que o sólido funde quando a pressão é 1 atm, ou na temperatura T_b do **ponto de ebulição normal**, isto é, na temperatura em que o líquido ferve quando a pressão é 1 atm.

Para usar a Eq. 1 no cálculo da variação de entropia de uma substância que sofre transição de uma fase a outra, precisamos observar três aspectos:

1 Na temperatura de transição (como o ponto de ebulição, no caso da vaporização), a temperatura da substância permanece constante à medida que o calor é fornecido.

Toda energia fornecida é usada na transição de fase, como a conversão de líquido em vapor, e não para aumentar a temperatura. O T no denominador da Eq. 1 é, portanto, constante e pode ser igualado à temperatura de transição (em kelvins).

2 Na temperatura de transição de fase, a transferência de calor é reversível.

Desde que a pressão externa permaneça fixa (em 1 atm, por exemplo), o aumento infinitesimal da temperatura da vizinhança leva à vaporização completa; e, a redução, à condensação completa.

3 Como a transição ocorre em pressão constante (por exemplo, 1 atm), o calor fornecido é igual à variação de entalpia da substância (Seção 6.9).

Podemos substituir q_{rev}, na expressão da variação de entropia, pelo ΔH da transferência de fase.

A **entropia de vaporização**, ΔS_{vap}, é a variação de entropia por mol de moléculas quando uma substância se transforma de líquido em vapor. O calor por mol necessário para vaporizar o líquido, em pressão constante, é a entalpia de vaporização (ΔH_{vap}, Seção 6.12). Fazendo $q_{rev} = \Delta H_{vap}$ na Eq. 1, tem-se que a entropia de vaporização na temperatura de ebulição é

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \qquad (4)^*$$

Na maior parte dos casos, a temperatura de ebulição, em 1 bar, é praticamente igual ao ponto de ebulição normal (a temperatura de ebulição, em 1 atm).

Quando o líquido e o vapor estão no estado padrão (isto é, puros e em 1 bar), tem-se a **entropia padrão de vaporização**, que é descrita por ΔS_{vap}°. Todas as entropias padrão de vaporização são positivas e, portanto, são registradas normalmente sem o sinal positivo.

EXEMPLO 7.5 Amostra de exercício: Cálculo da entropia padrão de vaporização

Qual é a entropia padrão de vaporização da acetona no ponto de ebulição normal, 56,2°C?

SOLUÇÃO O ponto de ebulição corresponde a 329,4 K. Segundo a Tabela 6.3, a entalpia de vaporização da acetona no ponto de ebulição é 29,1 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. Portanto, usando a Eq. 4, a entropia padrão de vaporização no ponto de ebulição é

$$\Delta S_{vap}° = \frac{2{,}91 \times 10^4\ J{\cdot}mol^{-1}}{329{,}4\ K} = 88{,}3\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$$

TESTE 7.5A Calcule a entropia padrão de vaporização do argônio no ponto de ebulição (veja a Tabela 6.3).

[*Resposta*: 74 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$]

TESTE 7.5B Calcule a entropia padrão de vaporização da água no ponto de ebulição (veja a Tabela 6.3).

A Tabela 7.1 lista as entropias padrão de vaporização de alguns líquidos. Esses e outros dados mostram uma tendência clara: muitos valores estão razoavelmente próximos de 85 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Essa observação é chamada de **regra de Trouton**. A explicação da regra de Trouton é que ocorre aproximadamente o mesmo aumento de desordem quando qualquer líquido se converte em vapor e, por isso, pode-se esperar que a variação de entropia seja a mesma. Como todos os gases se comportam de maneira semelhante, afastamentos consideráveis da regra de Trouton indicam, normalmente, que as moléculas têm um arranjo mais ordenado no líquido do que o esperado, o que aumenta mais a desordem quando tais líquidos vaporizam. As moléculas de um líquido têm ordem relativamente maior quando existem interações intermoleculares fortes. Líquidos como a água, em que podem ocorrer ligações hidrogênio, têm entropias de vaporização maiores do que 85 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$.

TESTE 7.6A Use a regra de Trouton para estimar a entalpia de vaporização do bromo líquido, que ferve em 59°C.

[*Resposta*: 28 $J{\cdot}mol^{-1}$(experimentalmente, 29,45 $kJ{\cdot}mol^{-1}$)]

TESTE 7.6B Use a regra de Trouton para estimar a entalpia de vaporização do dietil-éter, $C_4H_{10}O$, que ferve em 34,5°C.

Um aumento menor de entropia ocorre quando os sólidos se fundem, porque um líquido é apenas ligeiramente mais desordenado do que um sólido (Fig. 7.3). Aplicando o mesmo argumento usado na vaporização para a entropia padrão de fusão de uma substância em seu ponto de fusão (ou de congelamento), tem-se

$$\Delta S_{fus}° = \frac{\Delta H_{fus}°}{T_f} \qquad (5)^*$$

TABELA 7.1 Entropia Padrão de Vaporização no Ponto de Ebulição Normal*

Líquido	Ponto de ebulição	$\Delta S_{vap}°(J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1})$
acetona	329,4	88,3
amônia	239,7	97,6
argônio	87,3	74
benzeno	353,2	87,2
etanol	351,5	124
hélio	4,22	20
mercúrio	629,7	94,2
metano	111,7	73
metanol	337,8	105
água	373,2	109

*O ponto de ebulição normal é a temperatura de ebulição a 1 atm.

Aqui, $\Delta H_{fus}°$ é a entalpia padrão de fusão e T_f é o ponto de fusão. Todas as entropias padrão de fusão são positivas e, portanto, são registradas normalmente sem o sinal positivo.

EXEMPLO 7.6 Amostra de exercício: Cálculo da entropia padrão de fusão de um sólido

Qual é a entropia padrão de fusão da água no ponto de fusão normal?

SOLUÇÃO A Tabela 6.3 mostra que a entalpia de fusão é 6,01 kJ·mol^{-1} e o ponto de fusão é 273,15 K. Então, usando a Eq. 5, temos,

$$\Delta S_{fus}° = \frac{6{,}01 \times 10^3\ \text{J·mol}^{-1}}{273{,}15\ \text{K}} = 22{,}0\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

TESTE 7.7A Calcule a entropia padrão de fusão do mercúrio no ponto de congelamento (veja a Tabela 6.3).

[*Resposta*: 9,782 J·K^{-1}·mol^{-1}]

TESTE 7.7B Calcule a entropia padrão de fusão do benzeno no ponto de fusão (veja a Tabela 6.3).

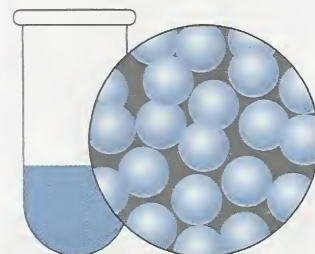
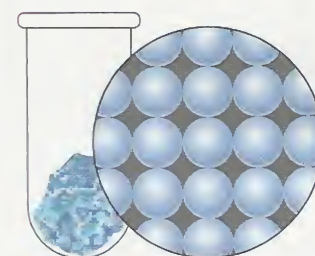
Que tipos de movimento são possíveis no estado líquido e não são possíveis no estado sólido?

(a)

(b)

FIGURA 7.3 Representação do arranjo das moléculas de (a) um líquido e (b) um sólido. Quando o líquido congela, diminui a desordem do sistema e, portanto, a entropia cai. A entropia aumenta novamente quando o sólido funde-se.

Media Link Animação Figura 7.3 Fusão

Para encontrar a entropia de transição em uma temperatura diferente da temperatura de transição normal, temos que dividir o cálculo em três etapas (1). Por exemplo, se queremos saber a entropia de vaporização da água em 25°C e 1 bar, temos de imaginar que aquecemos o líquido áte o ponto de ebulição normal, 100°C, deixamos que vaporize, e, então, fazemos o vapor resfriar até 25°C. Primeiramente, usamos a Eq. 2 para acompanhar o aquecimento da água de 25°C até 100°C (a capacidade calorífica da água é aproximadamente constante nessa faixa). Então, usamos a Eq. 4 para calcular a entropia de vaporização em 100°C. Depois, calculamos a variação de entropia que acompanha o resfriamento do vapor de água de 100°C até 25°C. Por fim, adicionamos as três contribuições para obter a quantidade que desejamos:

$$\Delta S_{vap}(25°\text{C}) = \Delta S(\text{aquecendo o líquido de } 25°\text{C até } 100°\text{C})$$
$$+ \Delta S_{vap}(100°\text{C}) + \Delta S(\text{esfriando o vapor de } 100°\text{C até } 25°\text{C})$$

Podemos dividir o cálculo dessa maneira porque a entropia é uma função de estado. Para um exemplo desse tipo de cálculo, veja o Exercício 7.37.

A entropia de uma substância aumenta quando ela se funde e quando vaporiza.

7.5 Interpretação Molecular da Entropia

Até agora, só fomos capazes de calcular as *variações* de entropia de uma substância. Entretanto, a entropia é uma medida da desordem e é possível imaginar um estado perfeitamente ordenado da matéria, sem desordem posicional e, em $T = 0$, sem desordem térmica. Isso indica que existe um zero natural de entropia, isto é, um estado de ordem perfeita e, portanto, que, da mesma maneira que podemos estabelecer uma escala absoluta de temperatura, deveríamos poder estabelecer uma escala absoluta de entropia. Esta idéia é resumida pela **terceira lei da termodinâmica:**

- A entropia de todos os cristais perfeitos se aproxima de zero quando a temperatura absoluta se aproxima de zero.

Isto é, $S \to 0$ quando $T \to 0$. O "cristal perfeito" do enunciado da terceira lei refere-se a uma substância na qual todos os átomos estão em um arranjo perfeitamente ordenado, logo, não ocorre desordem posicional. A parte $T \to 0$ do enunciado significa que, na ausência de movimento térmico, a desordem térmica também cessa quando a temperatura se aproxima de zero. Quando a temperatura de uma substância sobe acima de zero, mais orientações tornam-se disponíveis para as moléculas e a desordem térmica aumenta. Por isso, podemos esperar que a entropia de qualquer substância seja maior do que zero acima de $T = 0$.

Em 1877, o físico austríaco Ludwig Boltzmann propôs uma definição alternativa para a entropia, que permite calcular a entropia *absoluta* em qualquer temperatura (Fig. 7.4). Sua fórmula mostrou um modo de calcular a entropia quando medidas não podem ser feitas e apro-

T_b Eq. 4 Temperatura Eq. 2, $C_P(l)$ Eq. 2, $C_P(g)$ $\Delta S_{vap}(T)$ T

1

S = k. log W

LVDWIG BOLTZMANN 1844–1906

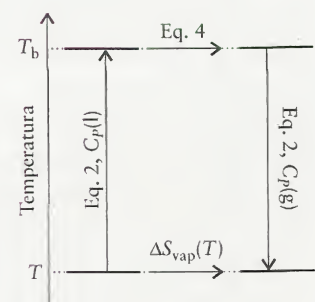
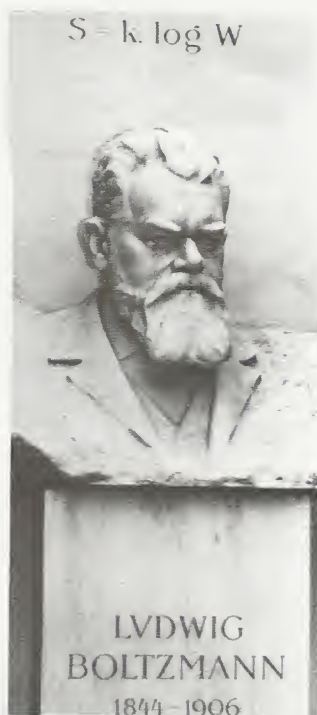



FIGURA 7.4 Ludwig Boltzmann (1844–1906). Sua fórmula para a entropia (usando uma notação mais antiga para os logaritmos naturais) tornou-se seu epitáfio.

fundou nosso entendimento sobre o significado da entropia em nível molecular. A **fórmula de Boltzmann** para a entropia é

$$S = k \ln W \qquad (6)^*$$

Encontramos a constante de Boltzmann, $k = 1{,}381 \times 10^{-23}\ J{\cdot}K^{-1}$, na Seção 6.8, quando vimos o teorema da equipartição. Ela se relaciona com a constante dos gases pela expressão $R = kN_A$. A quantidade W é o *número de arranjos que os átomos ou moléculas de uma amostra podem assumir e que têm a mesma energia total*. Cada arranjo das moléculas da amostra é um **microestado** diferente. Logo, W é igual ao número de microestados que correspondem à mesma energia. Um microestado dura só um instante. Assim, quando medimos as propriedades do corpo do sistema, estamos medindo uma média sobre todos os microestados que o sistema ocupou durante a medida. A entropia calculada a partir da fórmula de Boltzmann é chamada de **entropia estatística**.

Para endender a Eq. 6, imagine que temos um número muito grande de cópias do sistema que estamos estudando. Essa coleção é chamada de **ensemble**. Todas as cópias têm a mesma energia, mas a distribuição das moléculas nos níveis de energia disponíveis é diferente. Podemos imaginar que todas as cópias estão em uma caixa e que selecionamos uma das cópias cegamente. Se $W = 1$ para uma dada distribuição, o que acontece quando só existe um modo de obter uma determinada energia, então todas as cópias que selecionarmos corresponderão ao mesmo microestado. Este sistema tem entropia zero ($\ln 1 = 0$) e desordem zero, porque podemos ter certeza que encontraremos o sistema sempre naquele mesmo microestado. Entretanto, se existe mais de um modo de arranjar as moléculas da amostra para obter a mesma energia, então nem todas as cópias que retirarmos da caixa serão iguais. Por exemplo, se uma determinada energia pode ser alcançada em 1.000 microestados diferentes ($W = 1.000$), então só existe 1 possibilidade em 1.000 de retirar da caixa um *determinado* microestado A entropia do sistema, bem como a desordem, é maior para esse estado do que para o estado em que $W = 1$.

EXEMPLO 7.7 Amostra de exercício: Cálculo da entropia de um sistema

Calcule a entropia de um pequeno sólido formado por quatro moléculas diatômicas de um composto binário como o monóxido de carbono, CO, em $T = 0$, quando (a) as quatro moléculas formam um cristal perfeitamente ordenado em que todas as moléculas estão alinhadas com os átomos C à esquerda (no alto, à esquerda, na Fig. 7.5) e (b) as quatro moléculas estão em orientações aleatórias (mas paralelas, qualquer uma das imagens da Fig. 7.5).

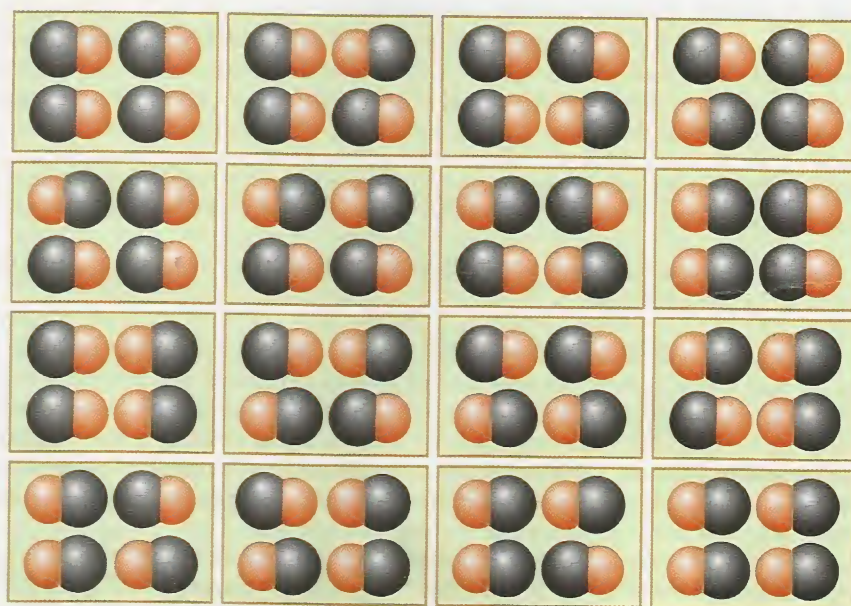



FIGURA 7.5 Amostra pequena de monóxido de carbono sólido formada por quatro moléculas. Quando só existe uma maneira de arranjar as moléculas, em que todas elas apontam para a mesma direção (parte superior da figura), a entropia do sólido é zero. Quando todas as dezesseis maneiras de arranjar as moléculas de CO são acessíveis, a entropia do sólido é superior a zero.

SOLUÇÃO (a) Como $T = 0$, todo o movimento cessou. Esperamos que a entropia da amostra seja zero, porque não há desordem nem de posição nem de energia. Isso se confirma pela fórmula de Boltzmann. Como só existe um arranjo possível no cristal perfeito, $W = 1$ e $S = k \ln 1 = 0$. Neste caso, todos os membros do ensemble são idênticos e podemos ter certeza de que qualquer escolha leva ao mesmo microestado.
(b) O número total de arranjos possíveis das quatro moléculas é

$$W = 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 2^4$$

isto é, 16 arranjos diferentes são possíveis, todos com a mesma energia total. Agora, a probabilidade é de 1 em 16 de selecionar um determinado microestado do ensemble e, portanto, temos menos certeza sobre o estado atual do sistema. A entropia desse sólido pequeno é, então,

$$S = k \ln 2^4 = (1{,}3807 \times 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}) \times \ln 16 = 3{,}8281 \times 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}$$

Como esperado, a entropia do sólido desordenado é maior do que a do sólido perfeitamente ordenado.

TESTE 7.8A Calcule a entropia de uma amostra de um sólido em que as moléculas podem assumir uma de três orientações com a mesma energia. Suponha que a amostra tenha 30 moléculas.
[*Resposta*: $4{,}5 \times 10^{-22}$ J·K^{-1}]

TESTE 7.8B Calcule a entropia de uma amostra de um sólido no qual se supõe que uma molécula de benzeno substituído, C_6H_5F, pode assumir uma de 6 orientações com a mesma energia. Suponha que a amostra tenha 1,00 mol de moléculas.

Para uma amostra de tamanho mais realístico do que a do Exemplo 7.7, por exemplo, uma amostra que contém 1,00 mol CO, que corresponde a $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas CO, cada uma das quais podendo ser orientada em uma de duas maneiras, existem $2^{6{,}02\times10^{23}}$ (um número astronomicamente grande) microestados diferentes e a probabilidade de selecionar um determinado microestado em uma escolha aleatória é de somente 1 em $2^{6{,}02\times10^{23}}$. Devemos esperar uma entropia alta para o sólido. O cálculo alcança

$$S = k \ln 2^{6{,}02\times10^{23}} = (1{,}3807 \times 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}) \times (6{,}02 \times 10^{23} \ln 2)$$
$$= 5{,}76\ \text{J·K}^{-1}$$

Quando a entropia de 1,00 mol de CO é medida em temperaturas próximas de $T = 0$, o valor encontrado é 4,6 J·K^{-1}. Esse valor, que é chamado de **entropia residual** da amostra, isto é, a entropia de uma amostra em T = 0, originada da desordem molecular que sobrevive àquela temperatura, é próximo de 5,76 J·K^{-1}, o que sugere que no cristal as moléculas estão em um arranjo quase aleatório. A razão para isto é que o momento de dipolo elétrico de uma molécula CO é muito pequeno e a diferença de energia é pequena, não importando se as moléculas se ordenam cabeça-cauda, cabeça-cabeça ou cauda-cauda e, portanto, as moléculas se arranjam em qualquer direção. No caso de HCl sólido, a medida experimental dá $S \approx 0$, em temperaturas próximas de $T = 0$. Este valor indica que os momentos de dipolo das moléculas de HCl, maiores do que no caso anterior, levam as moléculas a um arranjo ordenado. Elas ficam sempre no arranjo cabeça-cauda e não há desordem de posição em $T = 0$.

EXEMPLO 7.8 Uso da fórmula de Boltzmann para interpretar a entropia residual

A entropia de 1,00 mol $FClO_3(s)$ em $T = 0$ é 10,1 J·K^{-1}. Sugira uma interpretação.

ESTRATÉGIA A existência de entropia residual em $T = 0$ sugere que as moléculas estão desordenadas. É preciso determinar, a partir da forma da molécula (que pode ser obtida usando-se a teoria VSEPR), quantas orientações, W, têm a mesma probabilidade de serem adotadas em um cristal. Pode-se, então, usar a fórmula de Boltzmann para ver se o número de orientações leva ao valor observado de S.

SOLUÇÃO A molécula de $FClO_3(s)$ é tetraédrica; por isso, espera-se que ela seja capaz de adotar quatro orientações em um cristal (Fig. 7.6). O número total de modos de arranjar as moléculas em um cristal que tem N moléculas é, portanto,

$$W = (4 \times 4 \times 4 \times \cdots \times 4)_{N\ \text{fatores}} = 4^N$$

A entropia é

$$S = k \ln 4^N = k \times (N \ln 4)$$

Como em 1,00 mol $FClO_3$ existem $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas,

$$S = (1{,}3807 \times 10^{-23}\ J{\cdot}K^{-1}) \times (6{,}02 \times 10^{23} \times \ln 4) = 11{,}5\ J{\cdot}K^{-1}$$

Este valor é razoavelmente próximo do valor experimental de $10{,}1\ J{\cdot}K^{-1}$, o que sugere que, em $T = 0$, as moléculas estão em arranjo quase aleatório, em qualquer uma das quatro orientações possíveis.

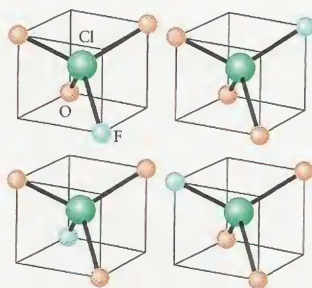



FIGURA 7.6 Quatro arranjos possíveis de uma molécula tetraédrica de $FClO_3$ em um sólido.

TESTE 7.9A Explique o resultado experimental de que, em $T = 0$, a entropia de 1 mol $N_2O(s)$ é $6\ J{\cdot}K^{-1}$.

[*Resposta*: No cristal, as orientações NNO e ONN são igualmente prováveis.]

TESTE 7.9B Apresente uma justificativa para a entropia do gelo ser diferente de zero em $T = 0$. Pense em como as ligações hidrogênio afetam a estrutura do gelo.

A fórmula de Boltzmann relaciona a entropia de uma substância ao número de arranjos de moléculas que têm a mesma energia. Quando muitos níveis de energia são acessíveis, esse número e a entropia correspondente são altos.

7.6 Equivalência das Entropias Estatística e Termodinâmica

Para verificar que a entropia estatística e a entropia termodinâmica são essencialmente iguais, precisamos mostrar que as variações de entropia preditas pela Eq. 6 são as mesmas deduzidas a partir da Eq. 1. Para isso, mostraremos que a fórmula de Boltzmann prevê corretamente a variação da entropia de um gás ideal em função do volume (Eq. 3). Cálculos mais detalhados mostram que as duas expressões são idênticas. Durante o desenvolvimento dessas idéias, aprofundaremos nosso entendimento do conceito de "desordem".

Imaginemos que o gás é formado por um grande número de moléculas que ocupam os níveis de energia característicos da partícula em uma caixa (Fig. 7.7). Em $T = 0$, somente o nível mais baixo de energia está ocupado, logo, $W = 1$ e a entropia é zero. Não há "desordem", porque sabemos que estado cada molécula ocupa. Em qualquer temperatura acima de $T = 0$, as moléculas ocupam muitos níveis de energia, como mostrado na Figura 7.7. Como, agora, podemos distribuir as moléculas de muitas maneiras diferentes, existem muitos microestados e W é maior do que 1. A desordem aumentou, porque temos menos certeza do estado que uma determinada molécula ocupa.

Quando o comprimento da caixa aumenta, em temperatura constante, mais níveis de energia tornam-se acessíveis às moléculas, porque eles se aproximam. Temos menos segurança sobre o nível de energia que determinada molécula ocupa e, portanto, a desordem – a falta de informações precisas – aumenta. Em outras palavras, o valor de W aumenta à medida que o tamanho da caixa aumenta, e, pela fórmula de Boltzmann, o mesmo acontece com a entropia. O argumento se aplica também a uma caixa tridimensional: se o volume da caixa aumenta, o número de estados acessíveis também aumenta. O logaritmo do volume na Eq. 3 pode ser visto como equivalente ao logaritmo de W na fórmula de Boltzmann.

Também podemos usar a fórmula de Boltzmann para interpretar o aumento da entropia de uma substância quando a temperatura aumenta (Eq.2 e Tabela 7.2). Usaremos o modelo da partícula em uma caixa para um gás, mas o raciocínio também se aplica a líquidos e sólidos, mesmo que os níveis de energia sejam muito mais complicados. Em baixas temperaturas, as moléculas do gás ocupam somente alguns poucos níveis de energia, logo W é pequeno e a entropia é baixa. Quando a temperatura aumenta, as moléculas têm acesso a um número maior de níveis de energia (Fig. 7.8), ou seja, W cresce e a entropia também aumenta.

Podemos mostrar também que as definições de entropia das Eqs. 1 e 6 são quantitativamente equivalentes, mesmo que elas pareçam ser totalmente diferentes.

TABELA 7.2 Entropia Padrão Molar da Água em Várias Temperaturas

Fase	Temperatura (°C)	$S_m°$ ($J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$)
sólido	−273 (0 K)	3,4
	0	43,2
líquido	0	65,2
	20	69,6
	20	75,3
	100	86,8
vapor	100	196,9
	200	204,1

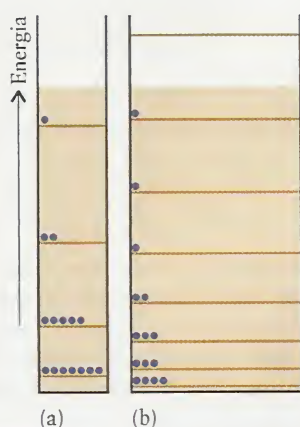



FIGURA 7.7 Os níveis de energia da partícula em uma caixa tornam-se mais próximos à medida que o comprimento da caixa aumenta. Como resultado, o número de níveis acessíveis à partícula aumenta e a entropia do sistema cresce. O intervalo de níveis termicamente acessíveis é ilustrado pela faixa colorida. A mudança de (a) para (b) é um modelo da expansão isotérmica de um gás ideal. A energia total das partículas é a mesma em cada caso.

FIGURA 7.8 Mais níveis de energia tornam-se acessíveis em uma caixa de comprimento fixo à medida que a temperatura aumenta. A mudança de (a) para (b) é um modelo do efeito do aquecimento de um gás ideal, em volume constante. Os níveis termicamente acessíveis são ilustrados pela faixa colorida. A energia média das moléculas também aumenta com o aumento da temperatura, isto é, a energia interna e a entropia aumentam com a temperatura.

COMO FAZEMOS ISSO?

Podemos mostrar que as entropias termodinâmica e estatística são equivalentes analisando a expansão isotérmica de um gás ideal. Vimos que a entropia termodinâmica de um gás ideal aumenta quando ele se expande isotermicamente (Eq. 3). Se considerarmos que o número de microestados que uma única molécula pode ocupar é proporcional ao volume disponível, podemos escrever que $W = \text{constante} \times V$. Para N moléculas, o número de microestados é proporcional à enésima potência do volume:

$$W = (\text{constante} \times V) \times (\text{constante} \times V) \ldots_{N \text{ vezes}} = (\text{constante} \times V)^N$$

Portanto, a variação da entropia estatística, quando uma amostra se expande isotermicamente do volume V_1 até o volume V_2, é

$$\begin{aligned}\Delta S &= k \ln (\text{constante} \times V_2)^N - k \ln (\text{constante} \times V_1)^N \\ &= Nk \ln (\text{constante} \times V_2) - Nk \ln (\text{constante} \times V_1) \\ &= Nk \ln \frac{\text{constante} \times V_2}{\text{constante} \times V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

Essa expressão é idêntica à Eq. 3, se lembrarmos que $N = nN_A$ (em que N_A é a constante de Avogadro) e que $N_A k = R$ é a constante dos gases. Neste caso, pelo menos, as duas definições fornecem resultados idênticos.

Mostramos que as entropias termodinâmica e estatística levam às mesmas conclusões. Podemos esperar que suas propriedades mais gerais sejam também as mesmas. Em primeiro lugar, *ambas são funções de estado*. Como o número de microestados disponíveis para o sistema depende somente do estado atual e não de sua história, W depende somente do estado atual do sistema e, portanto, o mesmo acontece com a entropia. Em segundo lugar, *ambas são extensivas*. Quando o número de moléculas dobra, o número de microestados aumenta de W para W^2 e a entropia muda de $k \ln W$ para $k \ln W^2$, ou $2k \ln W$. Portanto, a entropia estatística, como a entropia termodinâmica, é uma propriedade extensiva. Em terceiro lugar, *ambas aumentam em uma mudança espontânea*. Em qualquer mudança irreversível, a desordem total do sistema e de sua vizinhança aumenta, o que significa que o número de microestados aumenta. Se W au-

menta, o mesmo acontece com ln W e a entropia estatística também aumenta. Por fim, *ambos aumentam com a temperatura*. Quando a temperatura do sistema aumenta, um número maior de microestados fica disponível e a entropia estatística aumenta.

As equações usadas para calcular as variações de entropia estatística e de entropia termodinâmica levam ao mesmo resultado.

7.7 Entropias Padrão Molares

Para *calcular* a entropia de uma substância usamos a fórmula de Boltzmann, mas os cálculos são às vezes muito difíceis e exigem muita manipulação da Eq. 6. Para *medir* a entropia de uma substância, usamos a definição termodinâmica, Eq. 1, em combinação com a terceira lei. Como esta última diz que $S(0) = 0$ e a Eq. 2 pode ser usada para o cálculo da variação de entropia quando uma substância é aquecida até a temperatura de interesse, podemos escrever

$$S(T) = S(0) + \Delta S(\text{aquecendo de 0 até } T) = \Delta S(\text{aquecendo de 0 até } T)$$

A variação de entropia durante o aquecimento é calculada a partir da capacidade calorífica e da temperatura, como fizemos no exemplo 7.2. Entretanto, como não podemos considerar a capacidade calorífica constante no intervalo até $T = 0$, temos de usar uma expressão mais geral.

COMO FAZEMOS ISSO?

Temos de levar em conta a possibilidade de que a capacidade calorífica mude com a temperatura. Para isso, voltemos à expressão

$$\Delta S(\text{aquecendo de } T_1 \text{ até } T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C\,dT}{T}$$

Estabelecemos $T_1 = 0$ e $T_2 = T$, a temperatura de interesse, os limites da integral. O aquecimento ocorre, em geral, a pressão constante e, então, substituímos C por C_P:

$$\Delta S(\text{aquecendo de 0 até } T) = \int_0^T \frac{C_P\,dT}{T}$$

Portanto, usando a terceira lei e estabelecendo $S(0) = 0$, temos

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P\,dT}{T}$$

A integral de uma função, neste caso de C_P/T, é a área sob a curva da função. Portanto, para medir a entropia de uma substância, precisamos medir a capacidade calorífica (tipicamente, a capacidade calorífica em pressão constante) em todas as temperaturas, de $T = 0$ até a temperatura de interesse. A entropia da substância é, então, obtida fazendo-se um gráfico de C_P/T em contraposição a T e medindo a área sob a curva (Fig. 7.9).

Vimos que

$$S(T) = \text{área sob o gráfico de } C_P/T \text{ contra } T \text{ de 0 até a temperatura de interesse} \quad (7)$$

Se uma transição de fase ocorre entre $T = 0$ e a temperatura de interesse, temos de adicionar a entropia de transição correspondente, usando a Eq. 5 e, possivelmente, a Eq. 4 (Fig. 7.10). Por exemplo, se quiséssemos a entropia da água líquida, em 25°C, poderíamos medir a capacidade calorífica do gelo de $T = 0$ (ou o mais próximo possível) até $T = 273{,}15$ K, determinar a entropia de fusão naquela temperatura, usando a entalpia de fusão e, então, medir a capacidade calorífica da água líquida de $T = 273{,}15$ K até 298,15 K. A Tabela 7.3 fornece valores selecionados da **entropia padrão molar**, S_m°, a entropia molar de uma substância pura, em 1 bar. Observe que todos os valores na tabela referem-se a 298,15 K. Eles são todos positivos, o que está de acordo com o fato de que todas as substâncias são mais desordenadas em 298,15 K do que em $T = 0$.

Como já comentado, em alguns textos você verá o uso de 1 atm na definição dos estados padrão. A definição moderna é 1 bar. A mudança da pressão padrão tem pouco efeito sobre os valores tabelados.

Podemos usar a interpretação molecular da entropia para entender por que algumas substâncias têm altas entropias padrão molares e outras não. Comparemos, por exemplo, a entropia molar do diamante, 2,4 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, com a do chumbo, 64,8 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, muito maior. A baixa entropia do diamante é a esperada de um sólido com ligações rígidas. Na temperatura

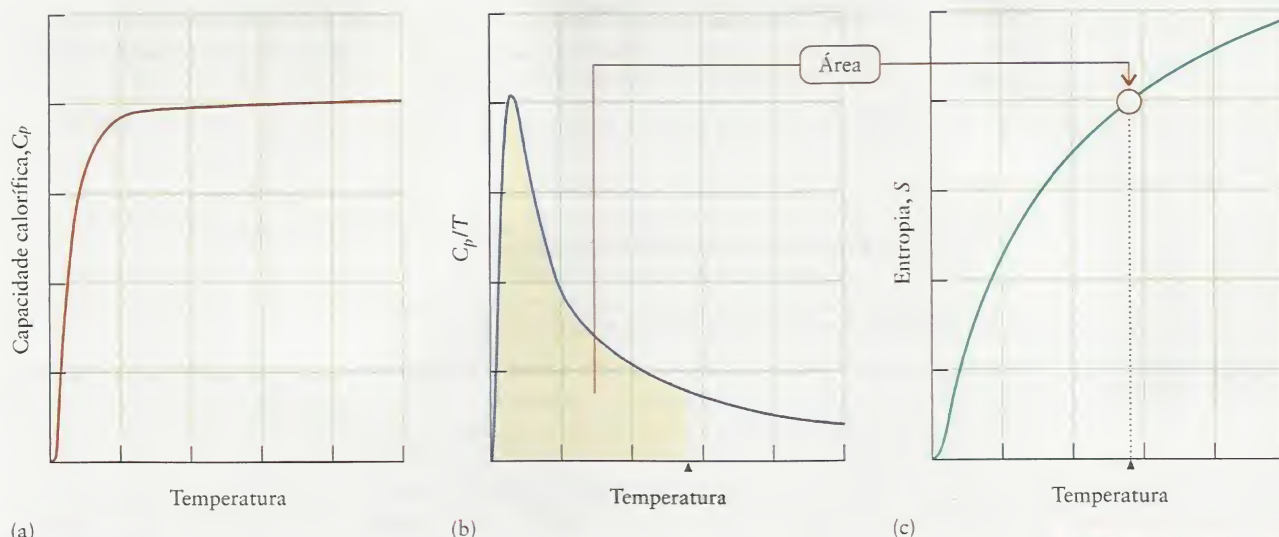



FIGURA 7.9 Determinação experimental da entropia. (a) A capacidade calorífica (em pressão constante, neste exemplo) de uma substância é determinada na faixa de temperaturas, de próximo do zero absoluto até a temperatura de interesse. (b) A área sob a curva de C_P/T contra T é determinada até a temperatura de interesse. (c) Esta área é a entropia da substância naquela temperatura.

Animação Figura 7.9 Entropia obtida da capacidade calorífica
Media Link

TABELA 7.3 Entropias Padrão Molares em 25°C ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)*

Substância	$S_m°$	Substância	$S_m°$	Substância	$S_m°$
Gases		Líquidos		Sólidos	
amônia, NH_3	192,4	benzeno, C_6H_6	173,3	óxido de cálcio, CaO	39,8
dióxido de carbono, CO_2	213,7	etanol, C_2H_5OH	160,7	carbonato de cálcio, $CaCO_3$⁺	92,9
hidrogênio, H_2	130,7	água, H_2O	69,9	diamante, C	2,4
nitrogênio, N_2	191,6			grafita, C	5,7
oxigênio, O_2	205,1			chumbo, Pb	64,8

*Outros dados estão no Apêndice 2A.
⁺Calcita

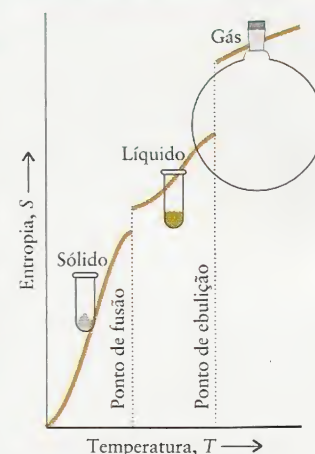



FIGURA 7.10 A entropia de um sólido aumenta com o aumento da temperatura. A entropia cresce rapidamente quando o sólido se funde para formar um líquido mais desordenado e, então, gradualmente aumenta, de novo, até o ponto de ebulição. Um segundo salto maior na entropia ocorre quando o líquido se vaporiza.

normal, os átomos não são capazes de se agitar tanto quanto os átomos de chumbo. Estes últimos são, também, muito mais pesados e têm mais níveis vibracionais de energia disponíveis do que os átomos, mais leves, de carbono.

A diferença em entropia molar entre dois gases (compare H_2 e N_2, na Tabela 7.3, por exemplo) pode ser entendida em termos do modelo da partícula em uma caixa, levando-se em conta que os níveis de energia estão mais próximos quando a massa das moléculas é maior (Fig. 7.11). Pode se ver, também, que espécies maiores e mais complexas têm entropias molares maiores do que as menores e mais simples (compare $CaCO_3$ com CaO ou C_2H_5OH com H_2O). Os líquidos têm entropias molares maiores do que os sólidos, porque a liberdade de movimentos das moléculas de um líquido leva a um estado menos ordenado da matéria. As entropias molares dos gases, nos quais as moléculas ocupam volumes muito maiores e têm movimentos quase completamente desordenados, são substancialmente maiores do que as dos líquidos correspondentes.

TESTE 7.10A Que substância, em cada par, tem a maior entropia molar: (a) 1 mol CO_2(g) em 25°C e 1 bar, ou 1 mol CO_2(g) em 25°C e 3 bar; (b) 1 mol He(g) em 25°C, ou 1 mol He(g) em 100°C, no mesmo recipiente; (c) Br_2(l) ou Br_2(g) na mesma temperatura? Explique suas conclusões.

[*Resposta*: (a) CO_2(g) em 1 bar, porque a desordem aumenta com o volume; (b) He(g) em 100°C, porque a desordem aumenta com a temperatura; (c) Br_2(g), porque o estado vapor tem menos ordem do que o estado líquido.]

Energia

(a) (b)

FIGURA 7.11 Os níveis de energia da partícula em uma caixa são mais espaçados para (a) moléculas leves do que para (b) moléculas pesadas. Como resultado, o número de níveis termicamente acessíveis (área colorida) é maior, na mesma temperatura, para as moléculas pesadas do que para as moléculas leves e a entropia da substância que tem moléculas pesadas é correspondentemente maior.

TESTE 7.10B Use as informações da Tabela 7.3 ou do Apêndice 2A para determinar qual é a forma alotrópica mais ordenada e prediga o sinal de ΔS de cada transição: (a) estanho branco (Fig. 7.12) transforma-se em estanho cinza em 25°C; (b) diamante transforma-se em grafita em 25°C.

As entropias padrão molares aumentam quando a complexidade de uma substância aumenta. As entropias padrão molares dos gases são maiores do que as de sólidos e líquidos comparáveis na mesma temperatura.

7.8 Entropias Padrão de Reação

A entropia é um conceito importante em química porque podemos usá-la para predizer a direção natural de uma reação. Entretanto, não é só a entropia do sistema que está reagindo que muda quando os reagentes formam produtos. A entropia da vizinhança também muda quando o calor produzido ou absorvido pela reação entra ou sai do sistema. A variação de entropia do sistema e da vizinhança afeta a direção de uma reação, porque ambas contribuem para a entropia do universo. Veremos a contribuição do sistema nesta seção e a contribuição da vizinhança na próxima.

Em alguns casos, podemos prever o sinal da variação de entropia de um sistema sem recorrer ao cálculo. Como a entropia molar de um gás é muito maior do que a dos sólidos e líquidos, qualquer mudança da quantidade de moléculas de gás normalmente supera quaisquer outras variações de entropia durante a reação. O aumento da quantidade de gás leva, usualmente, a uma variação positiva de entropia. Ao contrário, o consumo de gás usualmente resulta em variação negativa. As variações de entropia são muito mais adequadamente balanceadas nas reações em que não há mudança da quantidade de gás ou em que gases não participam. Para essas reações, temos de usar dados numéricos para prever o sinal da entropia de reação. Temos de usar dados numéricos, também, (como os da Tabela 7.3 e Apêndice 2A) para predizer o valor preciso de qualquer entropia de reação.

Para calcular a variação de entropia que acompanha uma reação, temos de saber as entropias molares de todas as substâncias que dela participam. Podemos, então, calcular a diferença entre as entropias dos produtos e dos reagentes. Mais especificamente, a **entropia padrão de reação,** $\Delta S_r°$, é a diferença entre as entropias padrão molares dos produtos e dos reagentes, levando em conta os coeficientes estequiométricos:

$$\Delta S_r° = \sum nS_m°(\text{produtos}) - \sum nS_m°(\text{reagentes}) \qquad (8)^*$$

O primeiro termo da soma, à direita, é a entropia padrão molar dos produtos e o segundo, a dos reagentes. Aqui, n representa os vários coeficientes estequiométricos da equação química.

Estanho branco

Estanho cinza

FIGURA 7.12 O estanho cinza e o estanho branco são duas forma sólidas de estanho. A forma branca, mais densa, é a fase mais estável acima de 13°C e a forma cinza, mais quebradiça, é mais estável abaixo desta temperatura.

EXEMPLO 7.9 Cálculo da entropia padrão de reação

Calcule a entropia padrão da reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$ em 25°C.

ESTRATÉGIA Espera-se que a entropia diminua porque a quantidade de gás diminui. Para encontrar o valor numérico, use a equação química para escrever uma expressão para $\Delta S_r°$, como vimos na Eq. 8, e, então, substitua os valores da Tabela 7.3 ou do Apêndice 2A.

SOLUÇÃO A equação química permite escrever

$$\begin{aligned}\Delta S_r° &= 2S_m°(NH_3, g) - [S_m°(N_2, g) + 3S_m°(H_2, g)]\\ &= 2(192{,}4\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) - [(191{,}6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) + 3(130{,}7\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})]\\ &= -198{,}9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Como o valor de $\Delta S_r°$ é negativo, o produto tem menos ordem do que os reagentes – em parte, porque ocupa um volume menor – exatamente como esperado.

TESTE 7.11A Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entropia padrão da reação $N_2O_4(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$ em 25°C.

[*Resposta*: +175,8 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$]

TESTE 7.11B Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entropia padrão da reação $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ em 25°C.

A entropia padrão de reação é a diferença entre a entropia padrão molar dos produtos e a dos reagentes. Ela é positiva (aumento de entropia) se houver produção de gás na reação e negativa (diminuição de entropia) se houver consumo de gás.

VARIAÇÕES DE ENTROPIA GLOBAIS

Alguns processos parecem desafiar a segunda lei. Por exemplo, a água transforma-se espontaneamente em gelo em baixas temperaturas, e compressas frias para ferimentos de atletas ficam geladas, mesmo em dias quentes, quando o nitrato de amônio em seu interior se dissolve em água. A própria vida parece ir contra a segunda lei. Cada célula de um ser vivo é extraordinariamente organizada. Milhares de compostos diferentes, cada um com uma função específica a realizar, movem-se na coreografia intrincada a que chamamos vida. Como as moléculas em nossos corpos puderam formar essas estruturas complexas, altamente organizadas, a partir de lodo, lama ou gás? Nossa existência parece, à primeira vista, contradizer a segunda lei da termodinâmica.

O dilema resolve-se quando percebemos que a segunda lei refere-se somente aos sistemas *isolados*. Em outras palavras, temos de interpretar qualquer sistema como parte de um sistema isolado mais amplo, que inclui o sistema de interesse. Somente se a variação *total* de entropia, a soma das variações do sistema e da vizinhança, é positiva, é que o processo é espontâneo. Nossa tarefa é, portanto, ver como calcular a variação de entropia da vizinhança e, então, combiná-la com a variação de entropia do sistema. Conhecendo a variação da entropia global, poderemos prever se uma reação é espontânea, se a reação inversa é espontânea ou se o sistema está em equilíbrio.

7.9 Vizinhança

O sistema em si e sua vizinhança constituem o "sistema isolado" ao qual a segunda lei se refere (Fig. 7.13). Vimos como calcular a variação de entropia do sistema. Agora, vamos examinar as variações de entropia da vizinhança. Só quando a variação de entropia *total*

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz} \qquad (9)^*$$

é positivo, o processo será espontâneo. Como é costume, as propriedades do sistema são escritas sem subscritos, logo, ΔS é a variação de entropia do sistema e ΔS_{viz} é a variação de entropia da vizinhança. É muito importante entender que um processo em que ΔS decresce pode ser espontâneo, desde que a entropia da vizinhança faça *crescer* ΔS_{tot}.

Um exemplo familiar do papel da vizinhança na determinação da direção espontânea de um processo é o congelamento da água. Pode-se ver, na Tabela 7.2, que, em 0°C, a entropia molar da água líquida é 22,0 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, maior do que a do gelo na mesma temperatura. Essa diferença se explica, porque as moléculas estão menos ordenadas na água líquida do que no gelo. Em conseqüência, quando a água congela, em 0°C, sua entropia *diminui* 22,0 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$. Como as variações de entropia não mudam muito com a temperatura, pode-se esperar, abaixo de 0°C, quase a mesma diminuição. A experiência diária mostra, porém, que a água congela espontaneamente abaixo de 0°C. É claro que a vizinhança tem de desempenhar um papel decisivo. Se sua entropia aumentar mais de 22,0 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ quando a água congela, então a variação de entropia total será positiva e, o congelamento, espontâneo.

Podemos usar a Eq. 1 para calcular a variação de entropia da vizinhança se imaginarmos que a vizinhança é tão grande que sua temperatura e sua pressão permanecem constantes. Se a variação de entalpia do sistema é ΔH, então, para o calor transferido em pressão constante, $q_{viz} = -\Delta H$. Podemos, agora, usar a Eq. 1 para escrever

$$\Delta S_{viz} = -\frac{\Delta H}{T} \quad \text{em pressão e temperatura constantes} \qquad (10)^*$$

Sistema de interesse

Sistema, ΔS

Vizinhança, ΔS_{viz}

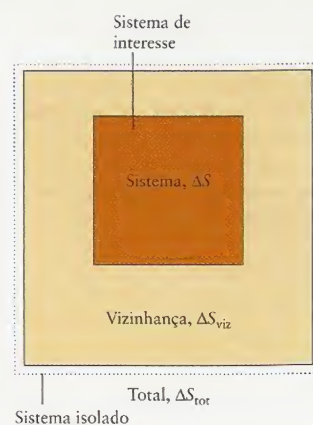
Total, ΔS_{tot}

Sistema isolado

FIGURA 7.13 O sistema global isolado, que serve de modelo para os eventos que ocorrem no mundo, é formado por um sistema menor e sua vizinhança imediata. Os únicos eventos que podem ocorrer espontaneamente no sistema global isolado são os que correspondem a um aumento de entropia do sistema menor e sua vizinhança imediata.

Essa importante fórmula, que pode ser derivada mais formalmente das leis da termodinâmica, aplica-se quando qualquer mudança ocorre em temperatura e pressão constantes. Note que, para uma determinada variação de entalpia do sistema (isto é, uma determinada liberação de calor), a entropia da vizinhança aumenta mais se a temperatura é baixa do que se for alta (Fig. 7.14). A explicação é a analogia com o "espirro na rua", mencionada na Seção 7.2. Como ΔH é independente do caminho, pode-se aplicar a Eq. 10 se o processo é reversível ou irreversível.

Podemos esperar que a entropia da vizinhança aumente quando a água congelar porque o congelamento é um processo exotérmico. O calor liberado provoca o movimento térmico dos átomos da vizinhança e aumenta sua desordem; logo, sua entropia (Fig. 7.15). Para calcular a variação de entropia da vizinhança quando a água se congela ligeiramente abaixo de 0°C – digamos em –10°C, escrevemos $\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus} = -6{,}0 kJ \cdot mol^{-1}$ e $T = 263$ K. A Eq. 10 dá

$$\Delta S_{viz} = -\frac{(-6{,}0 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1})}{263 \text{ K}} = +23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Note que a variação de entropia é maior do que a diminuição de entropia do sistema, $-22{,}0 J \cdot K^{-1}$.

Quente

(a) Fluxo da mesma quantidade de calor — Mudança de entropia da vizinhança

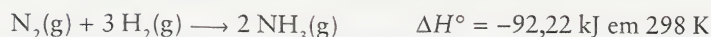
Frio

(b)

FIGURA 7.14 (a) Quando uma determinada quantidade de calor flui em uma vizinhança aquecida, ela produz muito pouco caos adicional e o aumento de entropia é pequeno. (b) Quando a vizinhança está fria, entretanto, a mesma quantidade de calor faz uma diferença considerável no grau de desordem e a variação de entropia da vizinhança é correspondentemente grande.

EXEMPLO 7.10 Amostra de exercício: Cálculo da variação de entropia da vizinhança

Calcule a variação de entropia da vizinhança quando a seguinte reação se completa em 298 K

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92{,}22 \text{ kJ em } 298 \text{ K}$$

SOLUÇÃO A síntese de NH_3 é exotérmica; logo, espera-se que a entropia da vizinhança aumente ao absorver calor.

$$\text{De } \Delta S_{viz} = -\frac{\Delta H}{T}, \qquad \Delta S_{viz} = -\frac{(-9{,}222 \times 10^4 \text{ J})}{298 \text{ K}} = +309 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

o que é um aumento bastante grande.

TESTE 7.12A Calcule a variação de entropia da vizinhança quando 1,00 mol $H_2O(l)$ vaporiza em 90°C e 1 bar. Considere a entalpia de vaporização da água sendo $40{,}7 kJ \cdot mol^{-1}$.

[*Resposta*: $-112 J \cdot K^{-1}$]

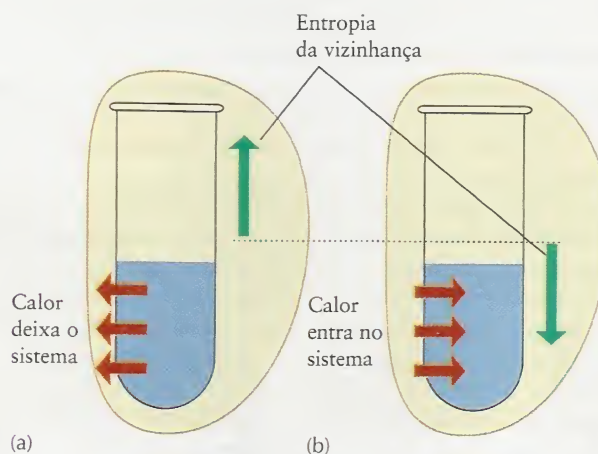
TESTE 7.12B Calcule a variação de entropia da vizinhança quando 1,00 mol $NH_3(g)$ condensa em –30°C. Considere a entalpia de vaporização da amônia sendo $23{,}4 kJ \cdot mol^{-1}$.

Entropia da vizinhança

Calor deixa o sistema

Calor entra no sistema

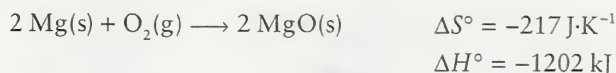
(a) (b)

FIGURA 7.15 (a) Em um processo exotérmico, o calor escapa para a vizinhança e aumenta sua entropia. (b) Em um processo endotérmico, a entropia da vizinhança diminui. As setas vermelhas representam a transferência de calor entre o sistema e a vizinhança, e as setas verdes indicam a variação de entropia da vizinhança.

A variação de entropia da vizinhança em um processo que ocorre em pressão e temperatura constantes é igual a $-\Delta H/T$, em que ΔH é a variação de entropia do sistema.

7.10 Variação de Entropia Total

Como já salientamos, *para usar a entropia na avaliação da direção da mudança espontânea, devemos considerar as variações de entropia do sistema e da vizinhança.* Então, se a variação total de entropia é positiva (aumento), o processo é espontâneo. Se a variação total de entropia é negativa (diminuição), o processo inverso é espontâneo.

Em uma reação exotérmica, como a síntese da amônia ou uma reação de combustão, o calor liberado pela reação aumenta a desordem da vizinhança. Em alguns casos, a entropia do sistema pode diminuir, como na combustão do magnésio, em que um gás se converte em um sólido:

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s) \qquad \Delta S^\circ = -217\ J{\cdot}K^{-1}$$
$$\Delta H^\circ = -1202\ kJ$$

Entretanto, desde que a reação seja muito exotérmica, como neste caso, o aumento da desordem da vizinhança é tão grande que a entropia total aumenta.

EXEMPLO 7.11 Amostra de exercício: Cálculo da variação de entropia total de um processo

Verifique se a combustão do magnésio é espontânea, em 25°C, em condições padrão, calculando a variação de entropia total da reação do magnésio escrita acima.

SOLUÇÃO

Etapa 1 ΔS° do sistema, já dado. $\Delta S^\circ = -217\ J{\cdot}K^{-1}$

Etapa 2 ΔH° do sistema, já dado. $\Delta H^\circ = -1202\ kJ$

Etapa 3 De $\Delta S_{viz} = -\dfrac{\Delta H^\circ}{T}$,

$$\Delta S_{viz} = -\frac{(-1{,}202 \times 10^6\ J)}{298\ K} = +4{,}03 \times 10^3\ J{\cdot}K^{-1}$$

Etapa 4 Encontre a variação de entropia total a partir de $\Delta S_{tot} = \Delta S^\circ + \Delta S_{viz}$.

$$\Delta S_{tot} = -217\ J{\cdot}K^{-1} + (4{,}03 \times 10^3\ J{\cdot}K^{-1}) = +3{,}81 \times 10^3\ J{\cdot}K^{-1}$$

Como ΔS_{tot} é positivo, a reação é espontânea.

TESTE 7.13A Será que a formação do fluoreto de hidrogênio a partir de seus elementos na forma mais estável é espontânea, em 25°C? Para a reação $H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2HF(g)$, $\Delta H^\circ = -542{,}2$ kJ e $\Delta S^\circ = +14{,}1$ J·K.

[*Resposta*: $\Delta S_{viz} = +1819\ J{\cdot}K^{-1}$; portanto, $\Delta S_{tot} = 1833\ J{\cdot}K^{-1}$; espontâneo]

TESTE 7.13B Será que a formação do benzeno a partir de seus elementos na forma mais estável é espontânea, em 25°C? Para a reação $6C(s) + 3\,H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$, $\Delta H^\circ = +49{,}0$ kJ e $\Delta S^\circ = -253{,}18$ J·K.

A variação de entropia total muito positiva ΔS_{tot} da combustão do magnésio mostra por que as reações exotérmicas são tão comuns. Se ΔH é grande e negativo, a liberação de energia, na forma de calor, para a vizinhança aumenta tanto sua entropia que domina a variação da entropia total. Então, mesmo quando a entropia do sistema diminui (como na combustão do magnésio), no *total*, a entropia cresce e a reação é espontânea (Fig. 7.16).

As reações endotérmicas espontâneas foram um quebra-cabeça para os químicos do século XIX, que acreditavam que as reações só podiam ocorrer na direção do decréscimo de energia do sistema. Para eles, era como se os reagentes das reações endotérmicas fossem levados espontaneamente a energias maiores, como um peso que repentinamente saltasse do piso para cima de uma mesa. Entretanto, o *critério para a espontaneidade é o aumento da entropia total, não o decréscimo da energia do sistema*. Sem dúvida, em uma reação endotérmica, a entropia da vizinhança decresce à medida que o calor flui da vizinhança para o sistema. Todavia, ainda poderá haver um aumento total de entropia se a desordem do sistema aumentar o suficiente. As reações endotérmicas devem ser acompanhadas por um aumento da desordem do sistema se elas forem espontâneas (Fig. 7.17). As reações endotérmicas são comandadas pelo aumento dominante da desordem do sistema.

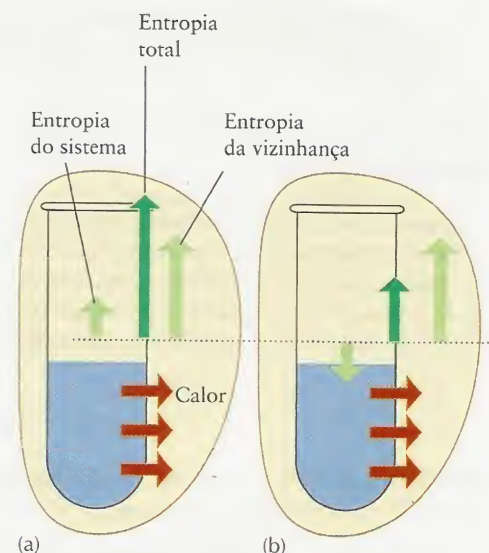



FIGURA 7.16 Em uma reação exotérmica, (a) a variação total de entropia é com certeza positiva quando a entropia do sistema cresce. (b) A variação total de entropia também pode ser positiva quando a entropia do sistema diminui. A reação é espontânea em ambos os casos.

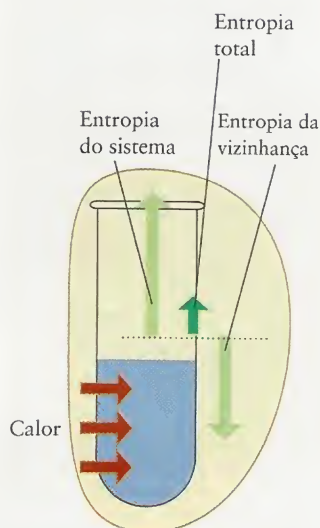



FIGURA 7.17 Uma reação endotérmica só é espontânea quando a entropia do sistema cresce o suficiente para superar a diminuição de entropia da vizinhança.

Ao examinar a variação total de energia, podemos chegar a algumas conclusões importantes sobre os processos em curso no universo. Por exemplo, vimos, na Seção 6.3, que o trabalho máximo de expansão é atingido quando a expansão ocorre reversivelmente, igualando a pressão externa à pressão do sistema em cada momento. Essa relação é sempre verdadeira: *um processo produz o máximo de trabalho se ele ocorre reversivelmente*. Em outras palavras, w_{rev} é mais negativo (mais energia deixa o sistema na forma de trabalho) do que w_{irrev}. Entretanto, como a energia interna é uma função de estado, ΔU é igual para qualquer caminho entre os mesmos dois estados. Logo, como $\Delta U = q + w$, tem-se que q_{rev}, o calor absorvido no caminho reversível, deve ser mais positivo do que q_{irrev}, o calor absorvido em qualquer outro caminho, porque só então as somas de q e w serão iguais. Se agora substituírmos q_{rev} na Eq. 1 pela quantidade menor q_{irrev}, obteremos a $\Delta S > q_{irrev}/T$. Isto é, em geral, podemos escrever a **inigualidade de Clausius:**

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} \tag{11a}$$*

em que a igualdade é válida para um processo reversível. Para um sistema completamente isolado, como o da Figura 7.13, $q = 0$ para qualquer processo que ocorra dentro dele. Segue-se, da Eq. 11a, que

$$\Delta S \geq 0 \text{ para qualquer processo em um sistema isolado} \tag{11b}$$*

Isto é, mostramos que *a entropia não pode diminuir em um sistema isolado*. Este é outro enunciado da segunda lei da termodinâmica. Ele nos diz que, como resultado de todos os processos que ocorrem à nossa volta, a entropia do universo cresce continuamente.

Vamos agora considerar um sistema isolado, formado pelo sistema que nos interessa e sua vizinhança (novamente, como o da Figura 7.13). Para qualquer mudança espontânea nesse sistema isolado, sabemos, pela Eq. 11b, que $\Delta S_{tot} > 0$. Se calcularmos um processo hipotético em particular, no qual $\Delta S_{tot} < 0$, poderemos verificar que o inverso daquele processo é espontâneo.

Um último ponto é que dois caminhos, um reversível e outro irreversível, entre dois estados de um mesmo sistema deixam a vizinhança em estados diferentes. Como a entropia é uma função de estado, o valor de ΔS, a variação de entropia do sistema, é o mesmo em ambos os caminhos. Entretanto, ΔS_{tot} é diferente para os dois caminhos, porque a entropia da vizinhança muda dife-

TABELA 7.4 Processos Reversíveis e Irreversíveis*

ΔS	ΔS_{viz}	ΔS_{tot}	Caráter
> 0	> 0	> 0	espontâneo
< 0	< 0	< 0	não-espontâneo. O processo inverso é espontâneo.
> 0	< 0		espontâneo se ΔS for maior do que $-\Delta S_{viz}$.
< 0	> 0		espontâneo se ΔS_{viz} for maior do que $-\Delta S$.

rentemente em cada caso. Por exemplo, a expansão isotérmica de um gás ideal sempre resulta na variação de entropia do sistema dada pela Eq. 3. Entretanto, a variação de entropia da vizinhança é diferente para os caminhos reversível e irreversível, porque a vizinhança fica em estados diferentes (Fig. 7.18). A Tabela 7.4 lista as características dos processos reversíveis e irreversíveis.

EXEMPLO 7.12 Cálculo da variação de entropia total da expansão de um gás ideal

Calcule ΔS, ΔS_{viz}, e ΔS_{tot} para (a) a expansão isotérmica reversível e (b) a expansão livre isotérmica irreversível de 1,00 mol de moléculas de um gás ideal de 8,00 L até 20,00 L, em 292 K. Explique as diferenças encontradas nos dois caminhos.

ESTRATÉGIA Como a entropia é uma função de estado, a variação de entropia do sistema é a mesma, seja qual for o caminho entre os dois estados; logo, podemos usar a Eq. 3 para calcular ΔS nas partes (a) e (b). Para a entropia da vizinhança, é preciso encontrar o calor transferido para a vizinhança. Podemos, nos dois casos, usar o fato de que $\Delta U = 0$ para a expansão isotérmica de um gás ideal e combinar essa condição com $\Delta U = w + q$ e concluir que $q = -w$. Podemos, então, usar a Eq. 5 do Capítulo 6 para calcular o trabalho realizado na expansão isotérmica reversível de um gás ideal, e a Eq. 9 deste capítulo para encontrar a soma. As variações calculadas estão resumidas na Figura 7.19.

SOLUÇÃO (a) No caso do caminho reversível,

De $\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$,

$$\Delta S = (1{,}00\ \text{mol}) \times (8{,}314\,47\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times \ln\frac{20{,}00\ \text{L}}{8{,}00\ \text{L}} = +7{,}6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

A variação de entropia do gás é positiva, como esperado. Como $\Delta U = 0$, $q = -w$. Portanto, como o calor que flui para a vizinhança é igual ao calor que flui para *fora* do sistema,

$$q_{viz} = -q = w = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

A variação da entropia da vizinhança, Eq. 10, é, portanto,

$$\Delta S_{viz} = \frac{q_{viz}}{T} = -nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Essa expressão é o negativo da expressão para ΔS. Portanto, sabemos que $\Delta S_{viz} = -7{,}6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ e, conseqüentemente, $\Delta S_{tot} = 0$. Este valor está de acordo com a afirmação de que o processo é reversível. (b) Para o processo irreversível, ΔS é o mesmo, $+7{,}6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. Nenhum trabalho é realizado na expansão livre (Seção 6.3), logo, $w = 0$. Como $\Delta U = 0$, tem-se que $q = 0$. Portanto, nenhum calor é transferido para a vizinhança e sua entropia permanece inalterada: $\Delta S_{viz} = 0$. A variação total da entropia é, portanto, $\Delta S_{tot} = +7{,}6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. O valor positivo é consistente com uma expansão irreversível.

TESTE 7.14A Determine ΔS, ΔS_{viz} e ΔS_{tot} da (a) expansão isotérmica reversível e (b) a expansão livre isotérmica de 1,00 mol de moléculas de um gás ideal de 10,00 atm e 0,200 L para 1,00 atm e 2,00 L em 298 K.

[*Resposta:* (a) $\Delta S = +19{,}1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{viz} = -19{,}1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{tot} = 0$ (b) $\Delta S = +19{,}1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{viz} = 0$; $\Delta S_{tot} = +19{,}1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$]

TESTE 7.14B Determine ΔS, ΔS_{viz} e ΔS_{tot} da compressão isotérmica reversível de 2,00 mols de moléculas de um gás ideal de 1,00 atm e 4,00 L para 20,00 atm e 0,200 L em 298 K.

Um processo é espontâneo se ele é acompanhado pelo aumento de entropia total do sistema e da vizinhança.

7.11 Equilíbrio

Embora esta seção seja pequena, os princípios aqui apresentados são de enorme importância, porque a tendência das reações de ir na direção do equilíbrio é a base da maior parte da química. O material aqui tratado é o fundamento dos cinco próximos capítulos, que incluem mudanças de fase, reações de ácidos e bases, e reações redox.

$\Delta S_{tot} = 0$

(a) Processo irreversível

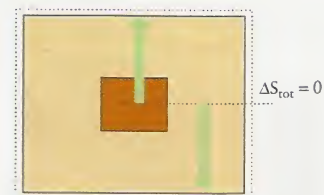
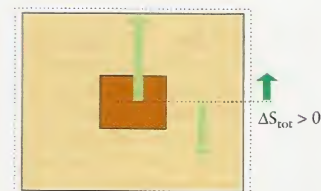
$\Delta S_{tot} > 0$

(b) Processo reversível

FIGURA 7.18 (a) Quando um processo é reversível – isto é, quando o sistema está em equilíbrio com sua vizinhança –, a variação de entropia da vizinhança é o negativo da variação de entropia do sistema e a mudança total é zero. (b) Em um processo irreversível entre os mesmos dois estados do sistema, o estado final da vizinhança é diferente do estado final da parte (a) e a variação do sistema não é cancelada pela variação de entropia da vizinhança. No total, ocorre aumento de entropia.

$\Delta S = +7{,}6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta S_{viz} = -7{,}6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta U = 0$

$\Delta S_{tot} = 0{,}0\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(a) Processo não-espontâneo

$\Delta S = +7{,}6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta S_{viz} = 0$

$\Delta U = 0$

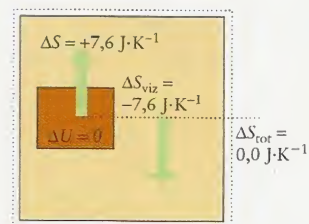
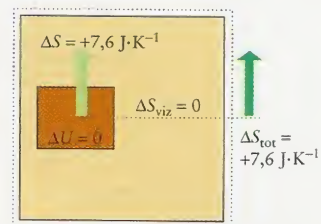
$\Delta S_{tot} = +7{,}6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(b) Processo espontâneo

FIGURA 7.19 Variações de entropia e energia interna quando um gás ideal sofre uma mudança (a) reversível e (b) irreversível entre os mesmos dois estados, como descrito no Exemplo 7.12.

Temperatura alta
Temperatura baixa
Parede condutora térmica
Equilíbrio térmico

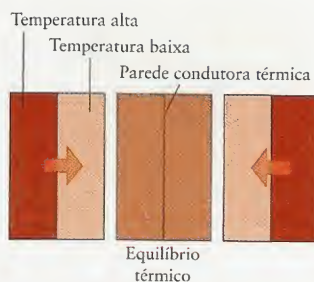



FIGURA 7.20 A energia flui, na forma de calor, da temperatura alta (vermelho escuro) para temperatura baixa (vermelho claro). Um sistema está em equilíbrio térmico com a vizinhança quando as temperaturas em ambos os lados da parede condutora térmica são iguais (centro).

Os equilíbrios físicos, que incluem a vaporização, a sublimação, a dissolução e a fusão são discutidos em detalhes no Capítulo 8.

Um sistema em **equilíbrio** não tende a mudar em direção alguma (direta ou inversa). Ele permanecerá nesse estado até ser perturbado por mudanças de condições, como o aumento de temperatura, a diminuição do volume ou a adição de mais reagentes. O estado de equilíbrio importante em química é o **equilíbrio dinâmico**, no qual os processos diretos e inversos continuam a ocorrer, porém sua velocidade é a mesma. Por exemplo, quando um bloco de metal está na mesma temperatura que sua vizinhança, ele está em **equilíbrio térmico** com a vizinhança e a energia *não* tende a fluir, na forma de calor, do bloco de metal para a vizinhança ou o contrário. A energia continua a fluir em ambas as direções, mas não há uma transferência líquida (Fig. 7.20). Quando um gás confinado em um cilindro por um pistão tem pressão igual à de sua vizinhança, o sistema está em **equilíbrio mecânico** com a vizinhança e o gás não tende a expandir-se ou contrair-se. A pressão interna empurra o pistão para fora, mas a pressão externa empurra o pistão para dentro, exatamente da mesma maneira, e não há mudança *líquida* de posição.

Quando um sólido, como o gelo, está em contato com sua forma líquida, no caso, a água, em certas condições de temperatura e pressão (0°C e 1 atm, no caso da água), os dois estados da matéria estão em equilíbrio dinâmico e não há tendência de uma forma da matéria mudar para a outra. Quando a água, sólida e líquida, estão em equilíbrio, moléculas de água deixam continuamente o gelo, sólido, para formar água, líquida, e moléculas de água deixam continuamente a fase líquida para formar gelo. Entretanto, não há mudança *discernível*, porque os dois processos se balanceiam.

Quando uma mistura de reação atinge uma certa composição, ela parece deter-se. A mistura de substâncias em **equilíbrio químico** não tende a formar mais produtos nem a voltar aos reagentes. Em equilíbrio, os reagentes continuam a formar produtos mas os produtos se decompõem em reagentes com velocidade exatamente igual e não há mudança *discernível* de composição.

A característica comum de qualquer tipo de equilíbrio dinâmico é a continuação dos processos no nível microscópico sem que haja tendência *discernível* do sistema de mudar na direção direta ou inversa. Isso significa que nem o processo direto, nem o inverso, são espontâneos. Expressando termodinamicamente,

$$\text{Em equilíbrio:} \quad \Delta S_{tot} = 0 \qquad (12^*)$$

Essa condição é da máxima importância. Por exemplo, se pudermos determinar como a entropia varia com a composição de uma mistura de reação, então, observando-se a composição em que $\Delta S_{tot} = 0$, poderemos predizer a composição de equilíbrio da reação. Nesta composição, a reação não apresenta tendência de formar produtos nem de se decompor em reagentes.

EXEMPLO 7.13 Amostra de exercício: Determinar se duas fases estão em equilíbrio

Use a Eq. 12 para confirmar que gelo e água estão em equilíbrio, em 273,15 K.

SOLUÇÃO A Tabela 7.2 mostra que a entropia de fusão, a variação de entropia do processo $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$, é $+22,0\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Este é o valor da variação de entropia do sistema. Podemos usar a entalpia de fusão do gelo, dada na Tabela 6.3, e a Eq. 10 para calcular a variação de entropia da vizinhança:

$$\text{A partir de } \Delta S_{viz} = -\frac{\Delta H}{T}, \qquad \Delta S_{viz} = -\frac{6,01 \times 10^3\ J{\cdot}mol^{-1}}{273,15\ K} = -22,0\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$$

e

$$\text{A partir de } \Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz}, \Delta S_{tot} = 22,0 + (-22,0)\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1} = 0,0\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$$

Portanto, a variação total de entropia por mol H_2O que funde-se em 273,15 K é zero, e o gelo e a água estão em equilíbrio a essa temperatura.

TESTE 7.15A Confirme que a água líquida e a água vapor estão em equilíbrio quando a temperatura é 100.°C e a pressão é 1 atm. Os dados estão disponíveis nas Tabelas 6.3 e 7.2.

[*Resposta*: $\Delta S_{tot} = 0$ em 100°C]

TESTE 7.15B Confirme que o benzeno líquido e o benzeno vapor estão em equilíbrio no ponto normal de ebulição do benzeno, 80,1°C, e 1 atm de pressão. A entalpia de vaporização no ponto de ebulição é 30,8 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ e a entropia de vaporização é 87,2 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$.

O critério geral para o equilíbrio em termodinâmica é $\Delta S_{tot} = 0$.

ENERGIA LIVRE

Um dos problemas com o uso da segunda lei, para verificar se uma reação é espontânea é que para obter a variação de entropia total temos de calcular três quantidades: a variação de entropia do sistema, a variação de entropia da vizinhança e a soma dessas duas quantidades. Poderíamos evitar grande parte do trabalho se uma única propriedade reunisse os cálculos de entropia do sistema e da vizinhança. Poderíamos, então, realizar o cálculo em uma etapa, usando uma única tabela de dados. Essa simplificação é obtida pela introdução de uma nova função de estado extremamente útil, a "energia livre". A energia livre permite verificar se uma reação é espontânea e, também, quanto trabalho de não-expansão podemos obter de um sistema – uma consideração essencial no estudo dos alimentos e combustíveis – e, ainda, como a mudança de temperatura pode mudar a espontaneidade de uma reação. Veremos, no Capítulo 9, como a energia livre determina a composição de uma mistura de reação no equilíbrio e como essa composição depende das condições. A energia livre é, provavelmente, a quantidade mais usada e útil nas aplicações da termodinâmica em química.

A energia de Gibbs, G, tem este nome em homenagem a Josiah Willard Gibbs (Fig. 7.21), o físico norte-americano do século XIX responsável pela transformação da termodinâmica, de mera teoria abstrata a um tema de grande utilidade.

7.12 Um Olhar sobre o Sistema

A variação total de entropia, ΔS_{tot}, é a soma das variações no sistema, ΔS e sua vizinhança, ΔS_{viz}, com $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz}$. Em um processo em temperatura e pressão constantes, a variação de entropia da vizinhança é dada pela Eq. 10, $\Delta S_{viz} = -\Delta H/T$. Portanto,

$$\Delta S_{tot} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \quad \text{em pressão e temperatura constantes} \qquad (13)$$

Essa equação mostra como calcular a variação total de entropia usando informações somente do sistema. A limitação é que a equação só é válida em pressão e temperatura constantes.

A próxima etapa é introduzir a **energia de Gibbs**, G, que é definida como

$$G = H - TS \qquad (14)^*$$

Essa quantidade, comumente conhecida como *energia livre*, é definida somente em termos de funções de estado; logo, G é uma função de estado. Em toda a química, só usamos as variações de G e não o seu valor absoluto. Em um processo que ocorre em temperatura constante, a variação de energia livre é

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{em temperatura constante} \qquad (15)^*$$

Comparando-se essa expressão com a Eq. 13, vemos que

$$\Delta G = -T\Delta S_{tot} \quad \text{em temperatura e pressão constantes} \qquad (16)$$

O sinal negativo dessa equação significa que um aumento na entropia total corresponde a uma diminuição de energia livre. Portanto, em temperatura e pressão constantes, *a direção da mudança espontânea é a direção da diminuição da energia livre* (Fig. 7.22). A grande importância da introdução da energia livre é que, *se a pressão e a temperatura permanecem constantes, podemos predizer se um processo é espontâneo somente em termos das propriedades termodinâmicas do sistema.*

A Equação 15 resume os fatores que determinam a direção da mudança espontânea em temperatura e pressão constantes: para uma variação espontânea, procuramos valores de ΔH, ΔS e T que levam a um valor negativo de ΔG (Tabela 7.5). Uma condição que pode levar a um ΔG negativo é um grande valor negativo de ΔH, como em uma reação de combustão. Como vimos, um grande valor negativo de ΔH corresponde a um grande aumento de entropia da vizinhança. Entretanto, um valor negativo de ΔG pode ocorrer mesmo se ΔH for positivo (uma reação endotérmica), quando $T\Delta S$ é grande e positivo. Neste caso, como vimos, a força condutora da reação é o aumento de entropia do sistema.

TABELA 7.5 Fatores que Favorecem a Espontaneidade

Variação de entalpia	Variação de entropia	Espontâneo?
exotérmico ($\Delta H < 0$)	aumenta ($\Delta S > 0$)	sim, $\Delta G < 0$
exotérmico ($\Delta H < 0$)	diminui ($\Delta S < 0$)	sim, se $\lvert T\Delta S\rvert < \lvert\Delta H\rvert$, $\Delta G < 0$
endotérmico ($\Delta H > 0$)	aumenta ($\Delta S > 0$)	sim, se $T\Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
endotérmico ($\Delta H > 0$)	diminui ($\Delta S < 0$)	não, $\Delta G > 0$

FIGURA 7.21 Josiah Willard Gibbs (1839–1903).

FIGURA 7.22 Em pressão e temperatura constantes, a direção da mudança espontânea é a diminuição da energia livre. O estado de equilíbrio de um sistema corresponde ao ponto mais baixo na curva.

TESTE 7.16A Será que um processo não-espontâneo com ΔS negativo pode tornar-se espontâneo se a temperatura for aumentada?

[*Resposta*: Não.]

TESTE 7.16B Será que um processo não-espontâneo ΔS positivo pode tornar-se espontâneo se a temperatura for aumentada?

Vimos que o critério para o equilíbrio é $\Delta S_{tot} = 0$. Segundo a Eq. 16, em um processo em temperatura e pressão constantes, a condição de equilíbrio é

$$\Delta G = 0 \quad (17)$$

Se, quando calculamos ΔG de um processo, encontramos $\Delta G = 0$, percebemos imediatamente que o sistema está em equilíbrio. Por exemplo, quando gelo e água estão em equilíbrio em uma determinada temperatura e pressão, sabemos que a energia livre molar, a energia livre por mol, de água em cada fase é a mesma. Os capítulos seguintes tratam sobre essa relação extremamente importante.

EXEMPLO 7.14 Amostra de exercício: Determinar se um processo é espontâneo

Calcule a variação de energia livre molar, ΔG_m, do processo $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ em (a) 10°C, e (b) 0°C, e verifique, para cada temperatura, se a fusão é espontânea, em pressão constante. Trate ΔH_{fus} e ΔS_{fus} como sendo independentes da temperatura.

SOLUÇÃO A entalpia de fusão é 6,01 $kJ \cdot mol^{-1}$ e a entropia de fusão é 22,0 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Esses valores são quase independentes da temperatura na faixa considerada. Primeiramente, converta o valor da entropia para quilojoules. Da Eq. 15 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,

(a) em 10°C, $\Delta G_m = 6{,}01\ kJ \cdot mol^{-1} - (283 K) \times (22{,}0 \times 10^{-3}\ kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
$= 6{,}01\ kJ \cdot mol^{-1} - 6{,}23\ kJ \cdot mol^{-1} = -0{,}22\ kJ \cdot mol^{-1}$

(b) em 0°C, $\Delta G_m = 6{,}01\ kJ \cdot mol^{-1} - (273 K) \times (22{,}0 \times 10^{-3}\ kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
$= 6{,}01\ kJ \cdot mol^{-1} - 6{,}01\ kJ \cdot mol^{-1} = 0{,}00\ kJ \cdot mol^{-1}$

Logo, a fusão é espontânea em 10°C, mas em 0°C gelo e água estão em equilíbrio.

TESTE 7.17A Calcule a variação de energia livre molar do processo $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$, em (a) 95°C, e (b) 105°C. A entalpia de vaporização é 40,7 $kJ \cdot mol^{-1}$ e a entropia de vaporização é +109,1 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Indique, em cada caso, se a vaporização é espontânea ou não.

[*Resposta*: (a) +0,6 $kJ \cdot mol^{-1}$, não-espontânea; (b) −0,5 $kJ \cdot mol^{-1}$, espontânea]

TESTE 7.17B Calcule a variação de energia livre molar do processo $Hg(l) \rightarrow Hg(g)$ em (a) 350°C, e (b) 370°C. A entalpia de vaporização é 59,3 $kJ \cdot mol^{-1}$ e a entropia de vaporização é 94,2 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Indique, em cada caso, se a vaporização é espontânea ou não.

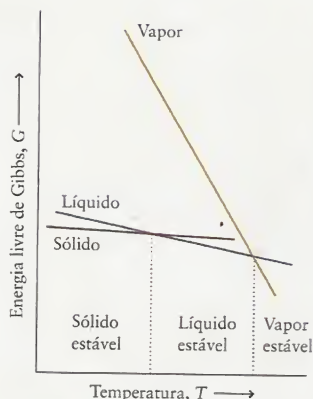



FIGURA 7.23 Variação da energia livre (molar) com a temperatura para três fases de uma substância em uma dada pressão. A fase mais estável é a que tem a energia livre molar mais baixa. Pode se ver que, quando a temperatura aumenta, a fase sólido, a fase líquido e a fase vapor tornam-se, sucessivamente, a fase mais estável.

A energia livre de uma substância diminui quando a temperatura aumenta em pressão constante. Esta conclusão é uma conseqüência da definição $G = H - TS$ e do fato de que a entropia de uma substância pura é sempre positiva. Quando T aumenta, TS também aumenta e uma quantidade maior é subtraída de H. Outra importante conclusão é que a energia livre diminui mais rapidamente com a temperatura na fase gás de uma substância do que na fase líquida. O mesmo acontece com a energia livre do líquido, que diminui mais rapidamente do que a energia livre do sólido (Fig. 7.23). Estas conclusões baseiam-se no fato de que a entropia molar é maior na fase gás, menor na fase líquida e menor ainda na fase sólida de uma substância.

Podemos agora apreciar a origem termodinâmica da fusão, da vaporização e de seus opostos. Em temperaturas baixas, a energia livre molar do sólido é a mais baixa; logo, existe a tendência para que o líquido congele e reduza sua energia livre. Acima de uma determinada temperatura, a energia livre do líquido torna-se menor do que a do sólido, e a substância tem a tendência espontânea de fundir. Em temperaturas ainda mais altas, a energia livre molar da fase gás fica abaixo da linha do líquido e a substância tende espontaneamente a vaporizar-se. A temperatura de cada mudança de fase corresponde ao ponto de interseção das linhas das duas fases, como se pode ver na Fig. 7.23.

As posições relativas das três linhas da Fig. 7.23 são diferentes para cada substância. Uma possibilidade – que depende da energia das interações intermoleculares nas fases condensadas – é o líquido ficar na posição mostrada na Fig. 7.24. Neste caso, o estado líquido nunca é a linha mais baixa, em qualquer temperatura. Quando a temperatura sobe acima do ponto de interseção das linhas do sólido e do gás, a transição direta do sólido ao vapor torna-se espontânea. Este é o tipo de gráfico esperado para uma substância como o dióxido de carbono, que sublima na temperatura normal.

A variação de energia livre é uma medida da mudança da entropia total de um sistema e sua vizinhança, quando a temperatura e a pressão são constantes. Os processos espontâneos, em temperatura e pressão constantes, são acompanhados pela diminuição da energia livre.

FIGURA 7.24 No caso de certas substâncias e em certas pressões, a energia livre molar da fase líquida pode não ficar, em nenhum momento, abaixo das outras duas fases. Nestes casos, o líquido nunca é a fase estável e, em pressão constante, o sólido sublima quando a temperatura aumenta até o ponto de interseção das linhas do sólido e do vapor.

7.13 Energia Livre de Reação

A diminuição da energia livre como um indicador de mudança espontânea e $\Delta G = 0$ como critério de equilíbrio aplicam-se a qualquer tipo de processo, desde que ele ocorra em pressão e temperatura constantes. Como as reações químicas são nosso interesse principal na química, concentremos nossa atenção nelas e em como calcular ΔG de uma reação.

A função termodinâmica usada como critério de espontaneidade para uma reação química é a **energia de Gibbs de reação**, ΔG_r (comumente chamada de "energia livre de reação"). Esta quantidade é definida como sendo a diferença entre as energias livres molares, G_m, de produtos e reagentes.

$$\Delta G_r = \sum nG_m(\text{produtos}) - \sum nG_m(\text{reagentes}) \qquad (18)$$

em que n são os coeficientes estequiométricos da equação química. Por exemplo, no caso da formação da amônia, $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$:

$$\Delta G_r = 2G_m(NH_3) - [G_m(N_2) + 3G_m(H_2)]$$

Se $\Delta G_r < 0$ em uma determinada composição da mistura de reação, então a reação é espontânea. Se $\Delta G_r > 0$ em uma determinada composição, então a reação inversa, a decomposição da amônia, é espontânea.

A **energia de Gibbs padrão de reação**, $\Delta G_r°$, é definida como a energia livre de reação; porém, em termos das energias livres *padrão* molares dos reagentes e produtos:

$$\Delta G_r° = \sum nG_m°(\text{produtos}) - \sum nG_m°(\text{reagentes}) \qquad (19)$$

Os estados padrão são definidos na Seção 6.16.

Em outras palavras, a energia livre padrão de reação é a diferença em energia livre entre os produtos puros nos seus estados padrão e os reagentes puros nos seus estados padrão (na temperatura especificada).

As equações 18 e 19 não são muito úteis na prática porque, como já comentamos, não conhecemos os valores *absolutos* das energias livres molares das substâncias. Entretanto, podemos utilizar a mesma técnica usada para encontrar a entalpia padrão de reação, na Seção 6.19, em que atribuímos a cada componente uma entalpia padrão de formação, $\Delta H_f°$. Podemos também tabular as energias livres de formação das substâncias e, então, usá-las para calcular $\Delta G_r°$. A **energia livre padrão de formação**, $\Delta G_f°$ (a "energia livre padrão de formação"), de uma substância é *a energia livre padrão de reação por mol de formação de um composto a partir de seus elementos na forma mais estável*. A forma mais estável de um elemento é o estado que tem a mais baixa energia livre (Tabela 7.6). Por exemplo, a energia livre padrão de formação do gás iodeto de hidrogênio, a 25°C, é $\Delta G_f°(HI,g) = +1{,}70\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Ela é a energia livre padrão de reação de $\frac{1}{2}\,H_2(g) + \frac{1}{2}\,I_2(s) \rightarrow HI(g)$. As energias livres padrão de formação dos elementos na sua forma mais estável são iguais a zero, logo $\Delta G_f°(H_2, g) = 0$.

As energias livres padrão de formação podem ser determinadas de várias maneiras. A maneira mais simples e direta é combinar os dados de entalpia e entropia de tabelas, como as Tabelas 6.5 e 7.3. A Tabela 7.7 apresenta alguns valores de várias substâncias comuns. Uma lista mais ampla está no Apêndice 2A.

TABELA 7.6 Exemplos de Formas Mais Estáveis dos Elementos

Elemento	Forma mais estável, em 25°C e 1 bar
H_2, O_2, Cl_2, Xe	gás
Br_2, Hg	líquido
C	grafita
Na, Fe, I_2	sólido

TABELA 7.7 Energias Livres Padrão de Formação em 25°C ($kJ\cdot mol^{-1}$)*

Substância	$\Delta G_f°$	Substância	$\Delta G_f°$	Substância	$\Delta G_f°$
Gases		**Líquidos**		**Sólidos**	
amônia, NH_3,	−16,45	benzeno, C_6H_6	+124,3	carbonato de cálcio, $CaCO_3$†	−1128,8
dióxido de carbono, CO_2	−394,4	etanol, C_2H_5OH	−174,8	cloreto de prata, AgCl	−109,8
dióxido de nitrogênio, NO_2	+51,3	água, H_2O	−237,1		
água, H_2O	−228,6				

*Outros dados estão no Apêndice 2A.
†Calcita.

EXEMPLO 7.15 **Cálculo da energia livre padrão de formação usando dados de entalpia e entropia**

Calcule a energia livre padrão de formação de HI(g) em 25°C usando sua entropia padrão e sua entalpia padrão de formação.

ESTRATÉGIA Primeiramente, escrevemos a equação química da formação do HI(g) e calculamos a energia livre padrão de reação usando $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$. É melhor escrever a equação dando o coeficiente estequiométrico 1 para o composto de interesse, porque então $\Delta G_r° = \Delta G_f°$. A entalpia-padrão de formação pode ser obtida no Apêndice 2A. A entropia padrão de reação é obtida como no Exemplo 7.9, usando os dados da Tabela 7.3 e do Apêndice 2A. Se necessário, converta as unidades de $\Delta S_r°$ de joules por kelvin por mol em quilojoules por kelvin por mol.

SOLUÇÃO A equação química é $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \rightarrow HI(g)$.

Dos dados no Apêndice 2A, $\Delta H_r° = \Delta H_f°(HI, g) = +26{,}48\ kJ\cdot mol^{-1}$

Da Eq. 8 deste capítulo,

$$\begin{aligned}\Delta S_r° &= S_m°(HI, g) - \left[\tfrac{1}{2}S_m°(H_2, g) + \tfrac{1}{2}S_m°(I_2, s)\right]\\ &= 206{,}6 - \left[\tfrac{1}{2}(130{,}7) + \tfrac{1}{2}(116{,}1)\right] J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\\ &= +83{,}2\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\\ &= +83{,}2 \times 10^{-3}\ kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Portanto, como $T = 298$ K (que corresponde a 25°C),

$$\begin{aligned}\text{De } \Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°, \Delta G_r° &= 26{,}48\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &\quad - [(298\ K) \times (83{,}2 \times 10^{-3}\ kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})]\\ &= +1{,}69\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

A energia livre padrão de formação de HI é, portanto, $+1{,}69\ kJ\cdot mol^{-1}$, em boa concordância com o valor $+1{,}70\ kJ\cdot mol^{-1}$, citado no texto. Observe que, como esse valor é positivo, a formação de HI puro a partir de seus elementos não é espontânea. O HI puro tem tendência a se decompor em seus elementos em 25°C.

TESTE 7.18A Calcule a energia livre padrão de formação de NH_3(g) em 25°C, usando a entalpia de formação e as entropias molares das espécies envolvidas em sua formação.

[*Resposta*: $-16{,}5\ kJ\cdot mol^{-1}$]

TESTE 7.18B Calcule a energia livre padrão de formação de C_3H_6(g), ciclo-propano, em 25°C.

Energia livre de formação; Elementos 0; C_6H_6 +124; NO_2 +51; HI +2; −16 NH_3; −110 AgCl; −237 H_2O

FIGURA 7.25 A energia livre padrão de formação de um composto é definida como a energia livre padrão de reação por mol do composto quando ele é formado a partir de seus elementos. Ela representa a "altitude termodinâmica" em relação aos elementos, que estão "nível do mar". Os valores numéricos estão em quilojoules por mol.

A energia livre padrão de formação de um composto, em uma dada temperatura, é uma medida de sua estabilidade em relação a seus elementos em condições padrão, isto é, quando a pressão de qualquer gás é 1 bar e a concentração de qualquer soluto é $1\ mol\cdot L^{-1}$. Os dados do Apêndice 2A são para 298,15 K, a temperatura convencional para o registro de dados termodinâmicos. Se $\Delta G_f° < 0$, em uma certa temperatura, o composto tem energia livre menor do que seus elementos puros e os elementos tendem espontaneamente a formar o composto nesta temperatura (Fig. 7.25). Se $\Delta G_f° > 0$, a energia livre do composto é maior do que a de seus elemen-

tos e o composto tende espontaneamente a se transformar nos elementos puros. Neste caso, dizemos que os elementos são "mais estáveis" do que o composto puro. Por exemplo, a energia livre padrão de formação do benzeno é +124 $kJ\cdot mol^{-1}$ em 25°C, e o benzeno é instável em relação a seus elementos em condições padrão em 25°C.

Um **composto termodinamicamente estável** é um composto cuja energia livre padrão de formação é negativa (a água é um exemplo). Um **composto termodinamicamente instável** é um composto cuja energia livre padrão de formação é positiva (o benzeno é um exemplo). Esses compostos têm a tendência termodinâmica de se decomporem em seus elementos. Entretanto, essa tendência pode não ser observada, na prática, porque a decomposição pode ser muito lenta. Na verdade, o benzeno pode ser guardado por um tempo infinito sem que ocorra decomposição. Substâncias que são termodinamicamente instáveis mas sobrevivem por longos períodos são chamadas de **não-lábeis** ou, até mesmo, de **inertes**. Por exemplo, o benzeno é termodinamicamente instável, mas é não-lábil. Substâncias que se decompõem ou reagem rapidamente são chamadas de **lábeis**. A maior parte dos radicais são lábeis. É importante perceber a diferença entre estabilidade e labilidade:

Estável e *instável* são termos que se referem à tendência termodinâmica de uma substância em se decompor em seus elementos.

As velocidades de reação são discutidas no Capítulo 13.

Lábil, *não-lábil* e *inerte* são termos que se referem à velocidade na qual essa tendência é concretizada.

TESTE 7.19A Será que a glicose é estável em relação a seus elementos em 25°C e condições padrão?

[*Resposta*: Sim; para a glicose, $\Delta G_f° = -910\ kJ\cdot mol^{-1}$, um valor negativo.]

TESTE 7.19B Será que a metilamina, CH_3NH_2, é estável em relação a seus elementos em 25°C e condições padrão?

Assim como podemos combinar entalpias padrão de formação para obter entalpias padrão de reação, também podemos combinar energias livres padrão de formação para obter energias livres padrão de reação:

$$\Delta G_r° = \sum n\Delta G_f°(\text{produtos}) - \sum n\Delta G_f°(\text{reagentes}) \qquad (20)^*$$

em que, como de hábito, n são os coeficientes estequiométricos das equações químicas.

EXEMPLO 7.16 Amostra de exercício: Cálculo da energia livre padrão de uma reação

Calcule a energia livre padrão da reação

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

SOLUÇÃO Do Apêndice 2A

$$\begin{aligned}\Delta G_r° &= [4\Delta G_f°(NO,g) + 6\Delta G_f°(H_2O,g)] - [4\Delta G_f°(NH_3,g) + 5\Delta G_f°(O_2,g)]\\ &= [4(+86{,}55) + 6(-228{,}57)] - [4(-16{,}45) + 0]\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &= -959{,}42\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Podemos concluir que a combustão da amônia é espontânea em 25°C e condições padrão.

TESTE 7.20A Calcule a energia livre padrão de reação de $2\ CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g)$ a partir das energias livres de formação.

[*Resposta*: $\Delta G_r° = -514{,}38\ kJ\cdot mol^{-1}$.]

TESTE 7.20B Calcule a energia livre padrão de reação de $6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6$(s, glicose) + $6\ O_2(g)$ a partir das energias livres de formação.

A energia livre padrão de formação de uma substância é a energia livre padrão de reação por mol do composto quando ele é formado a partir de seus elementos na forma mais estável. O sinal de $\Delta G_f°$ nos diz se um composto é estável ou instável em relação a seus elementos. As energias livres padrão de formação são usadas no cálculo das energias livres padrão de reação usando-se a Eq. 20.

O subscrito "e" em w_e significa *extra*.

7.14 Energia Livre e Trabalho Não-expansivo

A variação de energia livre de um sistema permite a predição do trabalho máximo não-expansivo que um processo pode realizar quando a temperatura e a pressão são constantes. O *trabalho não-expansivo*, w_e, é qualquer tipo de trabalho que não seja devido à expansão contra uma pressão e inclui o trabalho elétrico e o trabalho mecânico (como o alongamento de uma mola ou o levantamento de um peso ladeira acima). Como o trabalho não-expansivo inclui o trabalho elétrico – o trabalho de empurrar elétrons em um circuito elétrico –, ele é a base da geração química de energia elétrica: voltaremos a essa assunto no Capítulo 12. O trabalho não-expansivo inclui o trabalho de atividade muscular, o trabalho envolvido na ligação dos amino-ácidos para formar as moléculas de proteínas e o trabalho de enviar sinais nervosos através dos neurônios. Assim, o conhecimento das variações na energia livre é fundamental para compreensão da **bioenergética**, o desenvolvimento e a utilização da energia nas células vivas.

O desafio que temos agora é justificar esses comentários e obter uma relação *quantitativa* entre a energia livre e o trabalho não-expansivo máximo que um sistema pode realizar.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para derivar a relação entre a energia livre e o trabalho não-expansivo máximo que um sistema pode realizar em temperatura e pressão constantes, começamos com a Eq. 15 referente a uma mudança infinitesimal (representada por d):

$$dG = dH - TdS \quad \text{em temperatura constante}$$

Expressamos, a seguir, a variação de entalpia em pressão constante em termos da variação de energia interna ($dH = dU + PdV$):

$$dG = dU + PdV - TdS \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

Por fim, escrevemos a Eq. 8 do Capítulo 6 para uma variação infinitesimal ($dU = dw + dq$) para substituir dU por $dw + dq$. Substituindo essa expressão na precedente, temos

$$dG = dw + dq + PdV - TdS \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

Estamos interessados no trabalho máximo que um processo pode realizar, o que significa que o processo tem que ocorrer reversivelmente (reveja a Seção 6.3). Para uma mudança reversível,

$$dG = dw_{rev} + dq_{rev} + PdV - TdS \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

Podemos usar a Eq. 1, $dS = dq_{rev}/T$, para substituir dq_{rev} por TdS:

$$\begin{aligned} dG &= dw_{rev} + TdS + PdV - TdS \\ &= dw_{rev} + PdV \quad \text{em temperatura e pressão constantes} \end{aligned}$$

Neste ponto, reconhecemos que o sistema pode realizar trabalho expansivo e não-expansivo. O trabalho de expansão reversível (obtido quando as pressões externa e interna são iguais) é dado por

$$dw_{rev,\,expansão} = -PdV$$

(a versão infinitesimal da Eq. 4 do Capítulo 6) e, então,

$$\begin{aligned} dw_{rev} &= dw_{rev,\,expansão} + dw_{rev,e} \\ &= -PdV + dw_{rev,e} \quad \text{em temperatura e pressão constantes} \end{aligned}$$

Substituindo a última linha da expressão de dG por essa expressão; os termos PdV se cancelam e temos

$$dG = dw_{rev,e} \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

Se reconhecermos que $dw_{rev,e}$ é a quantidade *máxima* de trabalho não-expansivo que o sistema pode realizar (porque foi atingido reversivelmente), obteremos

$$dG = dw_{e,max} \quad \text{em temperatura e pressão constantes}$$

Quando consideramos uma mudança mensurável, a equação que derivamos torna-se

$$\Delta G = w_{e,max} \quad \text{em temperatura e pressão constantes} \qquad (21)^*$$

Essa importante relação nos diz que, se conhecemos a variação de energia livre de um processo que acontece em temperatura e pressão constantes, então sabemos quanto trabalho não-expansivo ele pode realizar. Para a oxidação da glicose, por exemplo,

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

A energia livre padrão de reação é –2.879 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. Portanto, o trabalho máximo não-expansivo que se pode obter de 1,00 mol de $C_6H_{12}O_6(s)$, isto é, 180 g de glicose, é 2.879 kJ. Como cerca de 17 kJ de trabalho precisam ser realizados para formar um mol de ligações peptídicas (uma ligação entre aminoácidos) em uma proteína, a oxidação de 180 g de glicose pode ser usada para formar cerca de $(2{,}88 \times 10^3\ kJ)/(17 kJ{\cdot}mol^{-1})$ = 170 mols dessas ligações. Em outras palavras, a oxidação de uma molécula de glicose é necessária para formar cerca de 170 ligações peptídicas. Na prática, a biossíntese ocorre indiretamente, há perdas de energia, e somente 10 ligações peptídicas se formam. Uma proteína típica tem várias centenas de ligações peptídicas; então, várias dezenas de moléculas de glicose precisam ser sacrificadas para construir uma molécula de proteína.

A variação de energia livre de um processo é igual ao trabalho máximo de não-expansão que o sistema pode realizar em temperatura e pressão constantes.

7.15 Efeito da Temperatura

Os valores de $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$ não variam muito com a temperatura, porque as entalpias e entropias dos reagentes e dos produtos são afetadas pelo aumento de temperatura e a diferença entre eles muda muito pouco. Entretanto, $\Delta G_r°$ depende da temperatura (lembre-se de T em $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$) e pode mudar de sinal quando a temperatura se altera.

No caso de uma reação exotérmica ($\Delta H_r°$ negativo) com uma entropia de reação negativa ($\Delta S_r°$ negativo), $-T\Delta S_r°$ contribui como termo positivo para $\Delta G_r°$. Em uma reação deste tipo, $\Delta G_r°$ é negativo (e os reagentes formam produtos espontaneamente) em temperaturas baixas, mas pode tornar-se positivo (e a reação *inversa* ser espontânea) em temperaturas mais altas (Fig. 7.26a). O inverso é verdadeiro no caso de uma reação endotérmica ($\Delta H_r°$) com uma entropia de reação positiva (Fig. 7.26b). Neste caso, $\Delta G_r°$ é positivo em temperaturas baixas, mas pode tornar-se negativo quando a temperatura cresce e $T\Delta S_r°$ supera $\Delta H_r°$. Essas reações tornam-se espontâneas quando a temperatura é suficientemente alta.

Se $\Delta H_r°$ é positivo e $\Delta S_r°$, negativo, então, $\Delta G_r°$ é positivo em todas as temperturas e a reação não é espontânea qualquer que seja a temperatura (Fig. 7.26c). O inverso é verdadeiro para uma reação em que $\Delta H_r°$ é negativo e $\Delta S_r°$ positivo: $\Delta G_r°$ deste processo é negativo e a reação é espontânea quaisquer que sejam as temperaturas (7.26d).

FIGURA 7.26 Efeito do aumento da temperatura sobre a espontaneidade de uma reação, em condições padrão. Em cada caso, "espontâneo" significa $\Delta G° < 0$ e "não-espontâneo", $\Delta G° > 0$. (a) Uma reação exotérmica espontânea com entropia de reação negativa pode tornar-se não-espontânea na temperatura marcada pela linha pontilhada. (b) Uma reação endotérmica não-espontânea com entropia de reação positiva pode tornar-se espontânea na temperatura marcada pela linha pontilhada. (c) Uma reação endotérmica não-espontânea com entropia de reação negativa permanece não-espontânea. (d) Uma reação exotérmica espontânea com entropia de reação positiva permanece espontânea.

EXEMPLO 7.17 Cálculo da temperatura na qual uma reação endotérmica torna-se espontânea

Estime a temperatura em que é termodinamicamente possível para o carbono reduzir óxido de ferro(III) até ferro, em condições padrão, pela reação endotérmica $2\ Fe_2O_3(s) + 3\ C(s) \rightarrow 4\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$.

ESTRATÉGIA Se a reação é endotérmica, ela se torna espontânea em temperaturas nas quais $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r° = 0$, isto é, acima da temperatura em que $\Delta H_r° = T\Delta S_r°$, que é $T = \Delta H_r°/\Delta S_r°$. Se ela é exotérmica, se torna espontânea em temperaturas abaixo das quais $\Delta G_r° = 0$. A energia livre de reação muda de sinal em

$$T = \frac{\Delta H_r°}{\Delta S_r°}$$

SOLUÇÃO Use os dados do Apêndice 2A e lembre-se de que as entalpias padrão de formação dos elementos são iguais a zero.

$$\Delta H_r° = 3\Delta H_f°(CO_2, g) - 2\Delta H_f°(Fe_2O_3, s)$$
$$= 3(-393{,}5) - 2(-824{,}2)\ kJ{\cdot}mol^{-1} = +467{,}9\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

FIGURA 7.27 Um processo natural pode ser representado como a queda de um peso (à esquerda). Um peso que sobe espontaneamente pode ser encarado como um processo não-usual até que se verifique que ele faz parte de um processo total natural (à direita). A queda natural do peso mais pesado provoca uma subida "não-natural" do peso menor.

Portanto, a reação é endotérmica. Da mesma forma, percebendo, porém que as entropias padrão molares dos elementos não são zero,

$$\begin{aligned}\Delta S_r^\circ &= [4S_m^\circ(\text{Fe, s}) + 3S_m^\circ(\text{CO}_2\text{, g})] - [2S_m^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{, s}) + 3S_m^\circ(\text{C, s})]\\ &= [4(27{,}3) + 3(213{,}7)] - [2(87{,}4) + 3(5{,}7)]\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\\ &= +558{,}4\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\end{aligned}$$

A temperatura na qual ΔG_r° muda de positivo a negativo é

$$\text{de } T = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ}, \quad T = \frac{467{,}9 \times 10^3\ \text{J·mol}^{-1}}{558{,}4\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}} = 838\ \text{K}$$

Como a reação é endotérmica, a temperatura mínima em que a redução ocorre, em condições padrão, é, portanto, cerca de 565°C.

TESTE 7.21A Qual é a temperatura mínima em que a magnetita, Fe_3O_4, pode ser reduzida até ferro usando carbono (para produzir CO_2)?

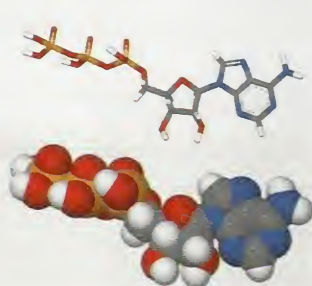
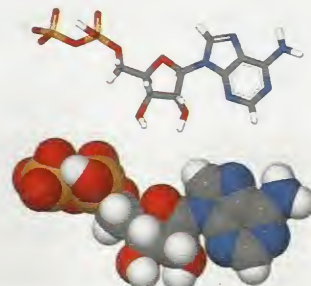
[*Resposta*: 943 K]

TESTE 7.21B Estime a temperatura em que o carbonato de magnésio pode se decompor em óxido de magnésio e dióxido de carbono.

A energia livre cresce com a temperatura em reações em que ΔS_r° é negativo e decresce com a temperatura em reações em que ΔS_r° é positivo.

7.16 Variações de Energia Livre em Sistemas Biológicos

Muitas reações biológicas são acompanhadas pela diminuição de entropia do sistema e, portanto, devem ser forçadas por uma fonte externa de energia. Essa energia vem da luz do sol e dos alimentos que armazenaram energia solar. A energia para forçar uma reação biológica não-espontânea é fornecida por um processo bioquímico diferente, que gera muita entropia quando ocorre na sua direção espontânea. Esse processo empurra outras reações na direção não-espontânea; por exemplo, para formar uma molécula de proteína ou para contribuir para a construção de uma molécula de DNA. Em outras palavras, os processos bioquímicos estão *acoplados*: uma reação pode ser levada para energias livres crescentes por outra reação que leva a energias livres decrescentes. Permanecer vivo é muito parecido com o efeito de um peso menor amarrado a um peso maior por uma corda que passa por uma roldana (Fig. 7.27). O peso menor não poderia subir sozinho. Entretanto, como ele está ligado ao peso maior que cai do outro lado da roldana, ele pode subir.

A hidrólise de adenosina-trifosfato, ATP (2), até adenosina-difosfato, ADP (3), é a reação mais freqüentemente usada pelos organismos biológicos para se acoplar e forçar reações não-espontâneas. Essa hidrólise é a reação metabólica principal, com a qual a energia livre é armazenada e usada nos sistemas vivos. O valor de ΔG_r° da hidrólise de ATP é cerca de $-30\ \text{kJ·mol}^{-1}$. Para levar ADP de volta até ATP, processo que envolve uma variação de energia livre de $+30\ \text{kJ·mol}^{-1}$, uma molécula de ADP e um grupo fosfato precisam se ligar, e isto é feito pelo acoplamento com outra reação em que a energia livre é mais negativa do que $-30\ \text{kJ·mol}^{-1}$. Essa é uma das razões por que temos de comer. Quando nossos alimentos contêm glicose, consumimos um combustível. Como todos os combustíveis, ela tem tendência espontânea de formar produtos de combustão. Se queimamos a glicose em um recipiente aberto, o único trabalho realizado é o

2 Adenosina-trifosfato, ATP

3 Adenosina-difosfato, ADP

de empurrar a atmosfera, com liberação de muito calor. Entretanto, em nosso corpo, a "combustão" é uma versão altamente controlada e complexa da queima. Nessa reação controlada, o trabalho de não-expansão que o processo pode realizar chega a 2.500 kJ·por mol de moléculas de glicose, o suficiente para "recarregar" cerca de 80 mols de moléculas ADP.

Quando os organismos vivos morrem, eles não mais ingerem a luz do sol de segunda mão armazenada nas moléculas de carboidratos, proteínas e gorduras. Então, a direção natural da mudança torna-se dominante e suas intrincadas moléculas começam a se decompor. Os organismos estão em constante batalha para gerar suficiente entropia em sua vizinhança para seguir construindo e mantendo seu interior complexo. Quando a batalha termina, ele deixam de gerar a entropia externa e morrem.

As reações que não são espontâneas podem ocorrer se estiverem acopladas a outras reações espontâneas. Esse acoplamento é usado extensivamente nos sistemas biológicos.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Calcular a variação de entropia de uma transferência reversível de calor (Exemplo 7.1).
- ❑ 2 Calcular a variação de entropia quando a temperatura de uma substância varia (Exemplo 7.2).
- ❑ 3 Determinar a variação de entropia da expansão ou compressão isotérmica de um gás ideal (Exemplos 7.3 e 7.4).
- ❑ 4 Calcular a entropia padrão de uma mudança de fase (Exemplos 7.5 e 7.6).
- ❑ 5 Usar a fórmula de Boltzmann para calcular e interpretar a entropia de uma substância (Exemplos 7.7 e 7.8).
- ❑ 6 Predizer qual, de dois sistemas, tem a maior entropia, conhecidas as composições e condições (Teste 7.10).
- ❑ 7 Calcular a entropia padrão de reação a partir das entropias padrão molares (Exemplo 7.9).
- ❑ 8 Estimar a variação de entropia da vizinhança devida à transferência de calor, em pressão e temperatura constantes (Exemplo 7.10).
- ❑ 9 Calcular a variação de entropia total de um processo (Exemplos 7.11 e 7.12).
- ❑ 10 Usar a variação de entropia total para determinar se um sistema está em equilíbrio (Exemplo 7.13).
- ❑ 11 Usar a variação da energia livre para decidir se um processo é espontâneo em uma determinada temperatura (Exemplo 7.14).
- ❑ 12 Calcular a energia livre-padrão de formação a partir de dados de entalpia e entropia (Exemplo 7.15).
- ❑ 13 Calcular a energia livre-padrão de reação a partir das energias livres-padrão de formação (Exemplo 7.16).
- ❑ 14 Estimar o trabalho não-expansivo máximo que pode ser realizado em um processo (Seção 7.14).
- ❑ 15 Predizer a temperatura mínima em que um processo endotérmico pode ocorrer espontaneamente (Exemplo 7.17).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com [C] *exigem cálculo avançado.*

Entropia

7.1 O corpo humano gera calor com velocidade aproximada de cerca de 100 W ($1\ W = 1\ J \cdot s^{-1}$). (a) Em que velocidade seu corpo gera entropia para a vizinhança que está em 20°C? (b) Quanto de entropia você gera por dia? (c) A entropia gerada seria maior ou menor, se você estivesse em uma sala que está em 30°C? Explique sua resposta.

7.2 Um aquecedor elétrico produz 1,8 kW ($1\ W = 1\ J \cdot s^{-1}$). (a) Em que velocidade ele gera entropia em uma sala que está em 25°C? (b) Quanto de entropia ele gera por dia? (c) A entropia gerada seria maior ou menor se a sala estivesse em 27°C? Explique sua resposta.

7.3 (a) Calcule a variação de entropia de um bloco de cobre, em 25°C, que absorve 65 J de energia de um aquecedor. (b) Se o bloco de cobre estiver em 100.°C e absorver 65 J de energia do aquecedor, qual será a variação de entropia? (c) Explique qualquer diferença na variação de entropia.

7.4 (a) Calcule a variação de entropia de 1,0 L de água, em 0.°C, quando ela absorve 235 J de energia de um aquecedor. (b) Se 1,0 L de água está em 99°C, qual é sua variação de entropia? (c) Explique qualquer diferença na variação de entropia.

7.5 Imagine que a capacidade calorífica de um gás ideal não depende da temperatura e calcule a variação de entropia associada ao aumento reversível de temperatura de 1,0 mol de um gás monoatômico ideal, de 37,6°C até 157,9°C, (a) em pressão constante e (b) em volume constante.

7.6 Imagine que a capacidade calorífica de um gás ideal não depende da temperatura e calcule a variação de entropia associada à redução reversível de temperatura de 2,92 mol de átomos de um gás ideal, de 107,35°C até –52,39°C, (a) em pressão constante e (b) em volume constante.

7.7 Calcule a variação de entropia associada com a expansão isotérmica reversível de 5,25 mol de átomos de um gás ideal, de 24,252 L até 34,058 L.

7.8 Calcule a variação de entropia associada à compressão isotérmica reversível de 6,32 mol de átomos de um gás ideal, de 6,72 atm até 13,44 atm.

7.9 Mostre que se dois blocos de cobre em temperaturas diferentes são colocados em contato, a direção da variação espontânea é a da equalização das temperaturas. Faça isso imaginando a transferência de 1 J de energia, na forma de calor, de um para o outro e verificando o sinal da variação de entropia. Suponha que as temperaturas dos blocos permaneçam constantes.

7.10 Suponha que uma fonte quente em 300.°C libera 100. J de energia, a qual passa por uma turbina que converte parte dela em trabalho e libera o restante como calor em um poço frio,

em 20.°C. Qual é a quantidade máxima de calor que pode ser produzida por esse motor se ele deve, no total, operar espontaneamente? Qual é a eficiência do motor, com o trabalho realizado dividido pelo calor fornecido expresso em percentagem? Como a eficiência poderia ser aumentada?

7.11 Use os dados da Tabela 6.3 ou do Apêndice 2A para calcular a variação de entropia de (a) o congelamento de 1,00 mol $H_2O(l)$, em 0°C; (b) a vaporização de 50,0 g de etanol, C_2H_5OH, em 351,5 K.

7.12 Use os dados da Tabela 6.3 ou da Tabela 7.2 para calcular a variação de entropia de (a) a vaporização de 1,00 mol H_2O em 100°C e 1 atm; (b) o congelamento de 3,33 g de C_2HOH_3 em 158,7 K.

7.13 (a) Use os dados fornecidos no Apêndice 2A para estimar o ponto de ebulição do etanal, $CH_3CHO(l)$. (b) Consulte as fontes de referência padrão e encontre o ponto de ebulição verdadeiro do etanal. (c) Existe diferença entre esses valores? (d) Qual é a origem da diferença?

7.14 (a) Use os dados fornecidos no Apêndice 2A para estimar o ponto de ebulição de $Br_2(l)$. (b) Consulte as fontes de referência padrão e encontre o ponto de ebulição verdadeiro do bromo. (c) Existe diferença entre esses valores?

7.15 (a) Use a regra de Trouton para estimar o ponto de ebulição do dimetil-éter, CH_3OCH_3, sabendo que $\Delta H_{vap}° = 21,51$ $kJ \cdot mol^{-1}$. (b) Use as fontes de referência disponíveis em sua biblioteca para encontrar o ponto de ebulição verdadeiro do dimetil-éter e compare esse valor com o obtido usando a regra de Trouton.

7.16 (a) Use a regra de Trouton para estimar o ponto de ebulição do etanal, CH_3CHO, sabendo que $\Delta H_{vap}° = 25,76$ $kJ \cdot mol^{-1}$. (b) Use as fontes de referência disponíveis em sua biblioteca para encontrar o ponto de ebulição verdadeiro do etanal e compare este valor com o obtido usando a regra de Trouton.

7.17 A entropia de vaporização do benzeno é aproximadamente 85 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. (a) Estime a entalpia de vaporização do benzeno no ponto de ebulição normal, 80°C. (b) Qual é a variação de entropia da vizinhança quando 10. g de benzeno, C_6H_6, vaporizam no ponto de ebulição normal?

7.18 A entropia de vaporização da acetona é aproximadamente 85 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. (a) Estime a entalpia de vaporização da acetona no ponto de ebulição normal, 56,2°C. (b) Qual é a variação de entropia da vizinhança quando 10. g de acetona, CH_3COCH_3, condensam no ponto de ebulição normal?

7.19 Qual dos monocristais você esperaria que tivesse a maior entropia molar, em $T = 0$, BF_3 ou COF_2? Justifique sua resposta.

7.20 Prediga, na base das estruturas previstas para cada uma das seguintes moléculas, qual delas deveria ter entropia residual na forma de cristal, em $T = 0$: (a) CO_2; (b) NO; (c) N_2O; (d) Cl_2.

7.21 Se SO_2F_2 adota um arranjo desordenado no cristal, qual seria sua entropia molar residual?

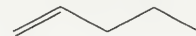
7.22 Que entropia molar residual você esperaria para PH_2F se ele adotasse um arranjo desordenado no cristal?

7.23 Que substância, em cada par, tem a maior entropia molar, em 298 K: (a) HBr(g) ou HF(g); (b) $NH_3(g)$ ou Ne(g); (c) $I_2(s)$ ou $I_2(l)$; (d) 1,0 mol Ar(g) em 1,00 atm ou 1,0 mol Ar(g) a 2,00 atm.

7.24 Que substância, em cada par, tem a maior entropia molar? (A temperatura é 298 K, a menos que outra esteja especificada).(a) $CH_4(g)$ ou $C_2H_6(g)$; (b) KCl(aq) ou KCl(s); (c) Ne(g) ou Kr(g); (d) $O_2(g)$ em 273K e 1,00 atm ou $O_2(g)$ em 450. K e 1,00 atm.

7.25 Liste as seguintes substâncias na ordem crescente de entropia molar em 298 K: $H_2O(l)$, $H_2O(g)$, $H_2O(s)$, C(s, diamante). Explique seu raciocínio.

7.26 Liste as seguintes substâncias em ordem crescente de entropia molar em 298 K: $CO_2(g)$, Ar(g), $H_2O(l)$, Ne(g). Explique seu raciocínio.

7.27 Que substância, em cada um dos seguintes pares, você esperaria que tivesse a maior entropia padrão molar em 298 K? Explique seu raciocínio. (a) iodo ou bromo; (b) os dois líquidos, ciclo-pentano e 1-penteno (veja as estruturas); (c) eteno (também conhecido como etileno) ou uma massa equivalente de polietileno, uma substância formada pela polimerização do etileno.

Ciclopentano, C_5H_{10} 1-Penteno, C_5H_{10}

7.28 Explique por que a entropia-padrão molar do benzeno líquido é menor do que a do ciclo-hexano líquido.

7.29 Sem realizar cálculos, diga se a entropia do sistema aumenta ou diminui durante cada um dos seguintes processos: (a) $Cl_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HCl(aq) + HClO(aq)$; (b) $Cu_3(PO_4)_2(s) \rightarrow 3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$; (c) $SO_2(g) + Br_2(g) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4(aq) + 2\ HBr(aq)$.

7.30 Sem realizar cálculos, diga se a entropia do sistema aumenta ou diminui durante cada um dos seguintes processos:(a) a dissolução de sal de cozinha: $NaCl \rightarrow NaCl(aq)$; (b) a fotossíntese da glicose: $6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$; (c) a evaporação da água de roupas úmidas. Explique seu raciocínio.

7.31 O recipiente A está cheio com 1,0 mol de átomos de um gás ideal monoatômico. O recipiente B tem 1,0 mol de átomos ligados como moléculas diatômicas que não são vibracionalmente ativas. O recipiente C tem 1,0 mol de átomos ligados como moléculas diatômicas vibracionalmente ativas. Todos os recipientes estão, inicialmente, na temperatura T_i e a temperatura aumenta até T_f. Coloque os recipientes na ordem crescente de variação de entropia. Explique seu raciocínio.

7.32 Um vaso fechado de volume 2,5 L contém uma mistura de neônio e flúor. A pressão total é 3,32 atm em 0,0°C. Quando a temperatura da mistura aumenta até 15°C, a entropia da mistura aumenta 0,345 $J \cdot K^{-1}$. Qual é a quantidade (em mols) de cada substância (Ne e F_2) na mistura?

7.33 Use dados da Tabela 7.3 ou do Apêndice 2A para calcular a variação de entropia padrão de cada uma das seguintes reações em 25°C. Para cada reação, interprete o sinal e a magnitude da entropia de reação. (a) Formação de 1,00 mol $H_2O(l)$ a partir dos elementos no estado mais estável em 298 K. (b) Oxidação de 1,00 mol CO(g) a dióxido de carbono. (c) Decomposição de 1,00 mol de calcita, $CaCO_3(s)$, ao gás dióxido de carbono e óxido de cálcio sólido; (d) Decomposição de clorato de potássio: $4\ KClO_3(s) \rightarrow 3\ KClO_4(s) + KCl(s)$.

7.34 Use dados da Tabela 7.3 ou do Apêndice 2A para calcular a variação de entropia padrão de cada uma das seguintes reações a 25°C. Para cada reação, interprete o sinal e a magnitude da entropia de reação. (a) Síntese do dissulfeto de carbono a partir do gás natural (metano): $CH_4(g) + 4\ S(s, \text{rômbico}) \rightarrow CS_2(l) + 2\ H_2S(g)$. (b) Produção de acetileno a partir de carbeto de cálcio e água: $CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(s)$. (c) Oxidação da amônia, que é a primeira etapa da produção comercial do óxido nítrico: $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$. (d) Síntese industrial da uréia, um fertilizante comum: $CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \rightarrow CO(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$.

7.35 A dependência da capacidade calorífica de uma substância com a temperatura é usualmente escrita na forma $C_{P,m} = a + bT + c/T^2$, com a,b e c constantes. Obtenha uma expressão para a variação de entropia quando a substância é aquecida de T_1 a T_2. Calcule a variação para o caso da grafita, para a qual $a = 16{,}86$ J·K^{-1}·mol^{-1}, $b = 4{,}77$mJ·K^{-2}·mol^{-1} e $c = -8{,}54 \times 10^5$ J·K·mol^{-1}, aquecida de 298 K até 400. K. Qual é o erro percentual quando se considera a capacidade calorífica constante e igual a seu valor médio nesta faixa?

7.36 Em temperaturas baixas, as capacidades caloríficas são proporcionais a T^3. Mostre que, perto de $T = 0$, a entropia de uma substância é igual a um terço da capacidade calorífica, na mesma temperatura

7.37 Calcule a entropia de vaporização da água, em 85°C, sabendo que sua entropia de vaporização em 100°C é 109,0 J·K^{-1}·mol^{-1} e as capacidades caloríficas molares, em pressão constante, da água líquida e do vapor de água são 75,3 J·K^{-1}·mol^{-1} e 33,6 J·K^{-1}·mol^{-1}, respectivamente, nessa faixa.

7.38 Três amostras líquidas, com massas conhecidas, são aquecidas até o ponto de ebulição com um aquecedor de 500. W. Depois que o ponto de ebulição foi alcançado, o aquecimento continuou por 4,0 min e parte de cada amostra vaporizou. Após esse tempo, as amostras foram resfriadas e as massas dos líquidos determinadas. O processo foi realizado em pressão constante. Use os dados abaixo para (a) calcular ΔS_{vap} e ΔH_{vap} de cada amostra. Imagine que todo o calor do aquecedor passa para a amostra. (b) O que os valores de ΔS_{vap} sugerem sobre o grau relativo de ordem dos líquidos?

Líquido	Temperatura de ebulição (°C)	Massa inicial (g)	Massa final (g)
C_2H_5OH	78,3	400,15	271,15
C_4H_{10}	0,0	398,05	74,95
CH_3OH	64,5	395,15	294,25

Variações de Entropia Globais

7.39 Suponha que 50,0 g H_2O(l) em 20°C são misturados com 65,0 g H_2O(l) em 50,0°C, sob pressão atmosférica constante, em um recipiente termicamente isolado. Calcule ΔS_{sis} e ΔS_{tot} desse processo.

7.40 Suponha que 150,0 g de etanol em 22°C são misturados com 250,0 g de etanol em 56,0°C, sob pressão atmosférica constante, em um recipiente termicamente isolado. Calcule ΔS_{sis} e ΔS_{tot} desse processo.

7.41 Use as informações da Tabela 6.3 para calcular a variação de entropia da vizinhança e do sistema de (a) a vaporização de 1,00 mol CH_4(l) no ponto normal de ebulição; (b) a fusão de 1,00 mol C_2H_5OH(s) no ponto normal de fusão; (c) o congelamento de 1,00 mol C_2H_5OH(l) no ponto normal de congelamento.

7.42 Use as informações da Tabela 6.3 para calcular a variação de entropia da vizinhança e do sistema para (a) a fusão de 1,00 mol NH_3(s) no ponto normal de fusão; (b) o congelamento de 1,00 mol CH_3OH(l) no ponto normal de congelamento; (c) a vaporização de 1,00 mol H_2O(l) no ponto normal de ebulição.

7.43 Uma amostra de um gás ideal em 323 K ocupa 1,67 L, em 4,95 atm. O gás se expande até 7,33 L, seguindo dois caminhos diferentes: (a) expansão isotérmica reversível e (b) expansão livre isotérmica irreversível. Calcule ΔS_{tot}, ΔS e ΔS_{viz} de cada caminho.

7.44 Uma amostra de um gás ideal, em 412 K, ocupa 12,62 L, em 0,6789 atm. O gás se expande até 19,44 L, seguindo dois caminhos diferentes: (a) expansão isotérmica reversível e (b) expansão livre isotérmica irreversível. Calcule ΔS_{tot}, ΔS e ΔS_{viz} de cada caminho.

Energia Livre

7.45 Por que existem tantas reações exotérmicas espontâneas?

7.46 Explique como uma reação endotérmica pode ser espontânea.

7.47 Calcule a entalpia padrão de reação, a variação de entropia e a variação de energia livre de cada uma das reações abaixo, usando o Apêndice 2A. Confirme, em cada caso, se o valor obtido a partir das energias livres de formação são iguais aos obtidos, em 298 K, usando a relação $\Delta G_r° \; 5 \; \Delta H_r° - T\Delta S_r°$:
(a) a oxidação da magnetita a hematita:
$2\,Fe_3O_4(s) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow 3\,Fe_2O_3(s)$;
(b) a dissolução de CaF_2 em água: $CaF_2(s) \rightarrow CaF_2(aq)$;
(c) a dimerização do radical NO_2: $2\,NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$.

7.48 Calcule a entalpia padrão de reação, a variação de entropia e variação de energia livre de cada uma das reações abaixo, usando dados do Apêndice 2A. Confirme, em cada caso, se o valor obtido a partir das energias livres de formação iguais aos obtidos, em 298 K, usando a relação $\Delta G_r° \; 5 \; \Delta H_r° - T\Delta S_r°$:
(a) a hidratação do sulfato de cobre: $CuSO_4(s) + 5\,H_2O(l) \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$;
(b) a reação de H_2SO_4(l), um agente desidratante efetivo, com água para formar ácido sulfúrico diluído: $H_2SO_4(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$;
(c) a reação de óxido de cálcio com água para formar hidróxido de cálcio: $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$;
(d) Qual dos reagentes precedentes você esperaria que fosse mais efetivo em remover a água de uma substância?

7.49 Escreva uma equação química balanceada para a reação de formação de (a) NH_3(g); (b) H_2O(g); (c) CO(g); (d) NO_2(g). Para cada reação determine $\Delta H_r°$, $\Delta S_r°$ e $\Delta G_r°$ a partir dos dados do Apêndice 2A.

7.50 Escreva uma equação química balanceada para a reação de formação de (a) HCl(g); (b) C_6H_6(l); (c) $CuSO_{4,5}H_2O$(s); (d) $CaCO_3$(s, calcita). Para cada reação determine $\Delta H_r°$, $\Delta S_r°$ e $\Delta G_r°$ a partir dos dados do Apêndice 2A.

7.51 Use as energias livres padrão de formação do Apêndice 2A para calcular $\Delta G_r°$ de cada uma das seguintes reações em 25°C. Comente sobre a espontaneidade de cada reação, em condições padrão em 25°C.
(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$
(b) $CaCO_3(s, \text{calcita}) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
(c) $2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \rightarrow 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(l)$

7.52 Use as energias livres padrão de formação do Apêndice 2A para calcular $\Delta G_r°$ de cada uma das seguintes reações em 25°C. Comente sobre a espontaneidade de cada reação, em condições padrão em 25°C.
(a) $NH_4Cl(s) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$
(b) $H_2(g) + D_2O(l) \rightarrow D_2(g) + H_2O(l)$
(c) $N_2(g) + NO_2(g) \rightarrow NO(g) + N_2O(g)$
(d) $2\,CH_3OH(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$

7.53 Determine quais dos seguintes compostos são estáveis em relação à decomposição em seus elementos, em condições padrão em 25°C (veja o Apêndice 2A): (a) PCl_5(g); (b) HCN(g) (c) NO(g); (d) SO_2(g).

7.54 Determine quais dos seguintes compostos são estáveis em relação à decomposição em seus elementos, em condições padrão em 25°C (veja o Apêndice 2A): (a) CuO(s); (b) C_6H_{12}(l), ciclo-hexano; (c)PCl_3(g); (d) N_2H_4(l).

7.55 Quais dos seguintes compostos tornam-se menos estáveis em relação aos elementos quando a temperatura aumenta: (a) $PCl_5(g)$; (b) $HCN(g)$; (c) $NO(g)$; (d) $SO_2(g)$?

7.56 Quais dos seguintes compostos tornam-se menos estáveis em relação aos elementos quando a temperatura aumenta: (a) $CuO(s)$; (b) $C_6H_{12}(l)$, ciclo-hexano; (c) $PCl_3(g)$; (d) $N_2H_4(l)$?

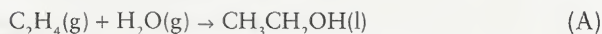
7.57 Calcule a entropia padrão de reação, a entalpia e a energia livre de cada uma das seguintes reações usando os dados encontrados no Apêndice 2A:
(a) a decomposição do peróxido de hidrogênio: $2\,H_2O_2(l) \rightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$;
(b) a preparação de ácido fluorídrico a partir de flúor e água: $2\,F_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,HF(aq) + O_2(g)$

7.58 Calcule a entropia padrão de reação, a entalpia e a energia livre de cada uma das seguintes reações usando os dados encontrados no Apêndice 2A:
(a) a produção de "gás de síntese", um combustível industrial de baixa qualidade: $CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$;
(b) a decomposição térmica do nitrato de amônia: $NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$

7.59 Imagine que $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$ são independentes da temperatura e use os dados disponíveis no Apêndice 2A para calcular $\Delta G_r°$, para cada uma das seguintes reações em 80.°C. Em que intervalo de temperatura cada reação se tornará espontânea, em condições padrão?
(a) $B_2O_3(s) + 6\,HF(g) \rightarrow 2\,BF_3(g) + 3\,H_2O(l)$
(b) $CaC_2(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + C_2H_2(g)$
(c) C(s, grafita) → C(s, diamante)

7.60 Imagine que $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$ são independentes da temperatura e use os dados disponíveis no Apêndice 2A para calcular $\Delta G_r°$, para cada uma das seguintes reações, em 250.°C. Em que intervalo de temperatura cada reação se tornará espontânea, em condições padrão?
(a) $HCN(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow CH_3NH_2(g)$
(b) $2\,Cu^+(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$
(c) $CaCl_2(s) + 2\,HF(g) \rightarrow CaF_2(s) + 2\,HCl(g)$

7.61 Um cientista propôs as duas reações seguintes para produzir etanol, um combustível líquido:

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_3CH_2OH(l) \qquad (A)$$
$$C_2H_6(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_3CH_2OH(l) + H_2(g) \qquad (B)$$

A reação B será preferida se for espontânea, porque $C_2H_6(g)$ é um insumo mais barato do que $C_2H_4(g)$. Imagine condições de estado-padrão e determine se as reações são termodinamicamente espontâneas.

7.62 Os combustíveis de foguetes seriam inúteis se sua oxidação não fosse espontânea. Embora os foguetes operem em condições muito diferentes das condições-padrão, uma estimativa inicial do potencial de um combustível de foguete pode determinar se sua oxidação nas temperaturas elevadas que um foguete atinge é espontânea. Um químico que explorava combustíveis para uso potencial no espaço imaginou usar cloreto de alumínio vaporizado em uma reação para a qual a equação resumida é

$$AlCl_3(g) + O_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + ClO(g)$$

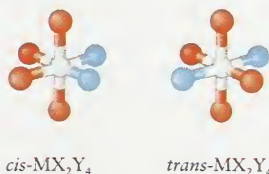
Balanceie a equação. Use, em seguida os dados abaixo (que são para 2000 K) para decidir se o combustível é promissor e merece mais estudo: $\Delta G_f°(AlCl_3, g) = -467$ kJ·mol–1, $\Delta G_f°(Al_2O_3, s) = -1034$kJ·mol, $\Delta G_f°(ClO, g) = +75$kJ·mol^{-1}.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

7.63 (a) Para qual das seguintes substâncias você esperaria a maior entropia molar na fase líquida, benzeno, metanol (CH_3OH) ou 1-propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$)?
(b) Sua resposta seria diferente se essas substâncias estivessem na fase gás?

7.64 (a) Antes de verificar os números, para qual das seguintes substâncias você esperaria a maior entropia molar padrão, $CH_3COOH(l)$ ou $CH_3COOH(aq)$? (b) Tendo feito a predição, examine os dados no Apêndice 2A e explique seus resultados.

7.65 Imaginando a desordem estatística, você esperaria que um cristal da molécula octaédrica *cis*-MX_2H_4 tivesse a mesma entropia residual, maior ou menor do que o isômero trans? Explique sua conclusão.

cis-MX_2Y_4 *trans*-MX_2Y_4

7.66 Existem três benzenos substituídos diferentes, cuja fórmula é $C_6H_4F_2$. Imagine que os anéis de benzeno têm empacotamento semelhante nas três redes cristalinas. Se as posições dos átomos H e F estão estatisticamente desordenadas no estado sólido, que isômero terá a *menor* entropia molar residual?

7.67 As entalpias de fusão e os pontos de fusão dos seguintes elementos são: Pb, 5,10kJ·mol^{-1}, –327°C; Hg, 2,29 kJ·mol^{-1},–39°C; Na, 2,64 kJ·mol^{-1}, 98°C Levando em conta estes dados, determine se uma relação semelhante à regra de Trouton para a entropia de fusão de elementos metálicos pode ser obtida.

7.68 Determine se o dióxido de titânio pode ser reduzido pelo carbono em 1.000. K nas seguintes reações:
(a) $TiO_2(s) + 2\,C(s) \rightarrow Ti(s) + 2\,CO(g)$
(b) $TiO_2(s) + C(s) \rightarrow Ti(s) + CO_2(g)$

sabendo que em 1000. K, $\Delta G_f°(CO, g) = -200.$ kJ·mol^{-1} $\Delta G_f°(CO_2, g) = -396$ kJ·mol^{-1}; e $\Delta G_f°(TiO_2, s) = -762$ kJ·mol^{-1}.

7.69 Qual é o óxido de ferro termodinamicamente mais estável no ar, $Fe_3O_4(s)$ ou $Fe_2O_3(s)$? Justifique sua escolha.

7.70 (a) Calcule $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$, em 25°C, para a reação $C_2H_2(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$. (b) Calcule a energia livre padrão de reação usando a equação $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$. (c) Interprete os valores calculados para $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$. (d) Imagine que $\Delta H°$ e $\Delta S_r°$ não são afetados por mudanças de temperatura, determine a temperatura na qual $\Delta G_r° = 0$. (e) Qual é a importância dessa temperatura?

7.71 (a) Você esperaria que FeS(s) puro se convertesse em Fe(s) e $FeS_2(s)$ quando aquecido? (b) Você esperaria que $FeS_2(s)$ puro se convertesse em FeS(s) e S(s) quando aquecido?

7.72 (a) Calcule o trabalho que deve ser realizado, em 298,5 K e 1,00 bar, contra a atmosfera, para a produção de $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$ na combustão de 8,50 mol $C_6H_6(l)$. (b) Use os dados do Apêndice 2A para calcular a entalpia padrão da reação. (c) Calcule a variação de energia interna, $\Delta U°$, do sistema.

7.73 O nitrato de potássio dissolve facilmente em água e sua entalpia de solução é +34,9 kJ·mol^{-1}. (a) A entalpia de solução favorece ou não o processo de dissolução? (b) A variação de entropia do sistema é positiva ou negativa, quando o sal dissolve? (c) A variação de entropia do sistema é, principalmente,

o resultado de mudanças de desordem posicional ou de desordem térmica? (d) A variação de entropia da vizinhança é, principalmente, o resultado de mudanças de desordem posicional ou de desordem térmica? (e) Qual é a força responsável pela dissolução de KNO_3?

7.74 Explique por que cada uma das seguintes declarações é falsa: (a) Reações cujas energias livres de reação são negativas ocorrem espontânea e rapidamente. (b) Todas as amostras de um elemento puro, independentemente de seu estado físico, tem energia livre de formação igual a zero. (c) Uma reação exotérmica que produz mais mols de gás do que consome tem energia livre padrão de reação positiva.

7.75 Considere a conversão de grafita a diamante, que é importante não somente porque o diamante é uma pedra preciosa, mas também porque é muito duro e serve como material de revestimento para prolongar a vida das brocas e outros objetos de corte. Usando dados do Apêndice 2A, calcule a entalpia padrão, a entropia e a energia livre para a conversão da grafita a diamante. Analise os sinais dos calores que você obteve com base no que você sabe sobre as estruturas do diamante e da grafita.

7.76 De acordo com as teorias atuais da evolução biológica, os amino-ácidos e os ácidos nucléicos foram produzidos a partir de reações de ocorrência aleatória, que envolviam compostos que, imagina-se, estavam presentes na atmosfera primitiva da Terra. Essas moléculas simples agruparam-se, posteriormente, em moléculas cada vez mais complexas, como DNA e RNA. Esse processo é consistente com a segunda lei da termodinâmica? Explique sua resposta.

7.77 Alguns valores de $S°$, no Apêndice 2A, são números negativos. O que é comum a essas espécies e por que a entropia deveria ter valor negativo?

7.78 O ácido acético, $CH_3COOH(l)$ pode ser produzido a partir de (a) a reação de metanol com monóxido de carbono; (b) a oxidação do etanol; (c) a reação do dióxido de carbono com metano. Escreva equações balanceadas para cada um desses processos. Faça uma análise termodinâmica das três possibilidades e decida qual você esperaria que fosse mais fácil realizar.

7.79 A combustão do gás hidrogênio foi estudada em um experimento de calorimetria em volume constante. A entalpia da reação de 0,50 g $H_2(g)$ foi determinada como sendo −70,9 kJ em 25°C. A energia livre padrão de formação de $H_2O(l)$ é $-237{,}25\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Qual é a entropia de reação da combustão dessa amostra em 25°C?

7.80 (a) Escreva uma equação balanceada para a produção de 1 mol $NH_3(g)$ a partir de nitrogênio e hidrogênio. (b) Calcule as variações de entalpia padrão e entropia padrão, em 298 K. (c) Calcule a variação de energia livre padrão dessa reação em 150. K, 298 K e 350. K, imaginando que $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$ são independentes da temperatura. (d) A síntese da amônia na temperatura normal é lenta. Será que aumentar a temperatura para acelerar é uma boa idéia? Explique sua conclusão.

7.81 (a) Use os dados do Apêndice 2A para calcular a energia livre padrão da vaporização da água, em 25,0°C, 100,0°C e 150,0°C. (b) Qual deveria ser o valor em 100°C? (c) Por que existe essa discrepância?

7.82 Desenvolva o argumento de que para qualquer líquido na pressão atmosférica (isto é, um líquido que ferve acima da temperatura normal quando a pressão externa é 1 atm), o valor numérico de ΔH_{vap}, em joules por mol é maior do que o valor numérico de ΔS_{vap} em joules por kelvin por mol. (Explique e justifique cada etapa e qualquer hipóstese.)

7.83 Uma técnica usada para superar as condições termodinâmicas desfavoráveis de uma reação é "acoplar" a reação em outro processo termodinamicamente favorável. Por exemplo, a desidrogenação do ciclo-hexano para formar o benzeno e o gás hidrogênio não é espontânea. Mostre que, quando outra molécula, como o eteno, está presente para atuar como aceitador de hidrogênio (isto é, o eteno reage com o hidrogênio produzido para formar etano), o processo pode tornar-se espontâneo.

7.84 Adenosina-trifosfato (ATP) é uma molécula extremamente importante em sistemas biológicos. Consulte fontes de referência padrão em sua biblioteca para determinar como essa molécula é usada para transferir energia e facilitar processos não-espontâneos necessários à vida.

7.85 Três alquenos isômeros tem fórmula C_4H_8 (veja a tabela seguinte). (a) Desenhe as estruturas de Lewis destes compostos. (b) Calcule $\Delta G_r°$, $\Delta H_r°$, e $\Delta S_r°$ das reações de interconversão entre cada par de compostos. (c) Qual é o isômero mais estável? (d) Ordene os isômeros em ordem decrescente de $S_m°$.

Composto	$\Delta H_f°(kJmol^{-1})$	$\Delta G_f°(kJmol^{-1})$
2-metil-propeno	−16,90	+58,07
cis–2-buteno	−6,99	+65,86
trans–2-buteno	−11,17	+62,97

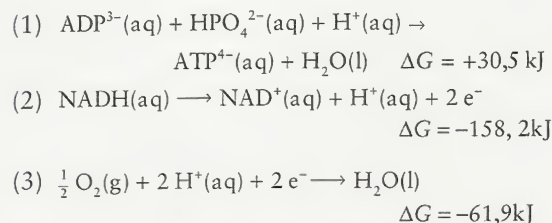
7.86 Use as fontes de referência-padrão disponíveis em sua biblioteca para encontrar as entalpias padrão e energias livres padrão de formação do 1-buteno ($CH_2{=}CHCH_2CH_3$), 1-penteno ($CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$), estireno ($C_6H_5CH{=}CH_2$) e etil-benzeno ($C_6H_5CH_2CH_3$). Para comparação, use valores dos gases em todos os casos. Use esses dados e os disponíveis no Apêndice 2A para calcular a variação de entalpia padrão de reação, a variação de energia livre e variação de entropia da hidrogenação da ligação dupla das três primeiras moléculas, bem como do eteno e do propeno. Qual é o grau de semelhança desses valores? Será que sua resposta sugere que é razoável usar entalpias de ligação no cálculo das variações de entalpia padrão de reações?

7.87 O aquecimento de ácidos carboxílicos orgânicos pode levar à decarboxilação (perda de CO_2). Por exemplo, $CH_3COOH(g) \xrightarrow{\Delta} CO_2(g) + CH_4(g)$. Use os valores disponíveis no Apêndice 2A para calcular a temperatura da decarboxilação espontânea de (a) ácido fórmico, (b) ácido acético e (c) ácido benzóico. Qual é a força motriz dessas reações, a variação de entropia ou de entalpia do sistema?

7.88 Os organismos vivos utilizam reações acopladas para realizar importantes processos bioquímicos. As reações químicas são adicionadas para formar um conjunto e a energia livre total das reações acopladas é a soma das energias livres de cada uma das reações do conjunto. Assim, ATP é a molécula que guarda primariamente a energia e a libera para permitir que ocorram reações químicas não-espontâneas vitais para nosso organismo. Entretanto, a geração de ATP a partir de ADP não é espontânea e deve ser também acoplada a uma reação espontânea. Esse processo é chamado de fosforilação oxidativa e as reações são:

$$(1)\quad ADP^{3-}(aq) + HPO_4^{2-}(aq) + H^+(aq) \rightarrow ATP^{4-}(aq) + H_2O(l) \qquad \Delta G = +30{,}5\ kJ$$

$$(2)\quad NADH(aq) \longrightarrow NAD^+(aq) + H^+(aq) + 2\,e^- \qquad \Delta G = -158,\ 2kJ$$

$$(3)\quad \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta G = -61{,}9kJ$$

(As energias livres de reação são para pH = 7, fora isso, em condições-padrão.) Quantas moléculas de ATP podem se formar, se toda a energia livre liberada na oxidação de três moléculas de NADH for usada para gerar ATP?

Equilíbrios Físicos

8

Quais São as Idéias Importantes? O equilíbrio entre duas fases é atingido quando a velocidade de conversão entre elas é igual nas duas direções. As velocidades são iguais quando a energia livre molar da substância é a mesma nas duas fases e, portanto, não existe tendência à mudança em nenhuma direção. Os mesmos conceitos se aplicam à dissolução de um soluto. A presença de um soluto altera a entropia do solvente e, conseqüentemente, afeta suas propriedades termodinâmicas.

Por Que Precisamos Estudar Este Assunto Vimos, nos capítulos anteriores, a natureza dos estados sólido, líquido e gás da matéria. Neste capítulo, ampliaremos a discussão para examinar as mudanças entre esses estados e introduzir o conceito de equilíbrio entre as diferentes fases de uma substância. Esse conceito será da maior importância quando estudarmos, no Capítulo 9, as transformações químicas. Neste capítulo, examinaremos mais de perto, também, as soluções. Veremos que a presença de solutos é usada pelos organismos para controlar o fluxo de nutrientes para dentro e para fora das células vivas, e como as propriedades das soluções são usadas pelas companhias petrolíferas para separar os componentes do petróleo.

O Que Devemos Saber para Entender o Capítulo Este capítulo desenvolve os conceitos de equilíbrio químico introduzidos no contexto da termodinâmica (Capítulos 6 e 7). O assunto pressupõe algum conhecimento das forças intermoleculares (Seções 5.1–5.5). As composições de algumas das soluções que discutiremos serão expressas em termos de fração molar (Seção 4.11).

Muitos dos líquidos com que lidamos são soluções cujos solutos afetam suas propriedades físicas. As maiores soluções encontradas na Terra são os oceanos, que representam $1,4 \times 10^{21}$ kg da água da superfície do planeta. Essa massa de água corresponde a cerca de 300.000 ton por habitante, mais do que suficiente para suprir toda a água necessária para um mundo sedento. Entretanto, a água do mar não pode ser bebida, por causa das altas concentrações de sais dissolvidos, em particular, íons Na^+ e Cl^- (Tabela 8.1). A transformação da água do mar em água potável é um enorme desafio para os engenheiros de águas. O conteúdo deste capítulo sugere como a purificação poderia ser feita.

Outra solução de grande importância para nossas vidas é o plasma que transporta os eritrócitos (células vermelhas do sangue) em nosso corpo. Essas células podem deixar de funcionar se as concentrações de solutos no plasma estiverem fora dos valores normais. Este capítulo explica por que essas mudanças ocorrem e nos ajuda a construir um modelo para o comportamento de soluções.

TABELA 8.1 Principais Íons Encontrados na Água do Mar

Elemento	Forma principal	Concentração ($g \cdot L^{-1}$)
Cl	Cl^-	19,0
Na	Na^+	10,5
Mg	Mg^{2+}	1,35
S	SO_4^{2-}	0,89
Ca	Ca^{2+}	0,40
K	K^+	0,38
Br	Br^-	0,065
C	HCO_3^-, H_2CO_3, CO_2	0,028

Vácuo
Vapor de água
Pressão de vapor

FIGURA 8.1 O aparelho é um barômetro de mercúrio. A expansão, à esquerda, mostra o vácuo acima da coluna de mercúrio. A expansão, à direita, mostra o efeito da adição de uma pequena quantidade de água. No equilíbrio, a pressão de vapor exercida pela água diminui a altura da coluna de mercúrio. A pressão de vapor é a mesma, independentemente da quantidade de água líquida presente.

O conceito que unifica este capítulo é o *equilíbrio*. Na temperatura de transição, as transições de uma fase em outra estão em equilíbrio. Assim, as fases sólida e líquida estão em equilíbrio no ponto de fusão e o soluto dissolvido e não-dissolvido estão em equilíbrio quando o solvente foi saturado pelo soluto. Sabemos que o equilíbrio (em temperatura e pressão constantes) é caracterizado por $\Delta G = 0$. Neste capítulo, iremos explorar as conseqüências desta condição termodinâmica. No Capítulo 9, veremos como aplicar essas mesmas idéias ao equilíbrio químico.

FASES E TRANSIÇÕES DE FASE

Como vimos na Seção 5.1, uma substância simples pode existir em diferentes *fases*, isto é, diferentes formas físicas. As fases de uma substância incluem as formas sólida, líquida e gasosa, e as diferentes formas de sólido, como as fases diamante e grafita, do carbono. Em um único caso – o hélio – existem duas formas líquidas da mesma substância. A conversão de uma substância de uma fase em outra, como a fusão do gelo, a vaporização da água ou a conversão da grafita em diamante, é chamada de **transição de fase** (lembre-se da Seção 6.12). As transições de fase ocorrem em temperaturas e pressões determinadas, que dependem da pureza da substância. A água do mar, por exemplo, congela em temperatura mais baixa do que a água pura.

8.1 Pressão de Vapor

Um experimento simples mostra que, em um recipiente fechado, as fases líquido e vapor entram em equilíbrio. Vamos usar um barômetro de mercúrio. Como vimos, na Seção 4.2, o mercúrio dentro do tubo cai até uma altura proporcional à pressão atmosférica externa, ficando em torno de 76 cm, ao nível do mar. O espaço acima do mercúrio é quase um vácuo (os traços de vapor de mercúrio presente são desprezíveis). Imagine, agora, que ligamos um bulbo que contém uma pequena gota de água ao espaço acima do mercúrio. A água adicionada evapora imediatamente e enche o espaço com vapor de água. Esse vapor exerce pressão e empurra a superfície do mercúrio alguns milímetros para baixo. A pressão exercida pelo vapor – medida pela mudança da altura do mercúrio – depende da quantidade de água adicionada. Imagine, agora, que colocamos tanta água que resta uma pequena quantidade de líquido na superfície do mercúrio no tubo. Nessa situação, a pressão de vapor permanece constante, independentemente da quantidade de água líquida presente (Fig. 8.1). Podemos concluir que, *em uma temperatura fixa, o vapor exerce uma pressão característica que é independente da quantidade de água líquida presente*. Por exemplo, em 20°C, o mercúrio cai 18 mm, logo, a pressão exercida pelo vapor é 18 Torr. A pressão do vapor de água é a mesma, se houver 0,1 mL ou 1 mL de água líquida presente. Essa pressão característica é a "pressão de vapor" do líquido na temperatura do experimento (Tabela 8.2).

TABELA 8.2 Pressões de Vapor em 25°C

Substância	Pressão de vapor(Torr)
benzeno	94,6
etanol	58,9
mercúrio	0,0017
metanol	122,7
água*	23,8

*Para valores em outras temperaturas, veja a Tabela 8.3.

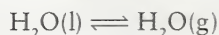
Um líquido cuja pressão de vapor é alta nas temperaturas ordinárias é chamado de **volátil**. O metanol é muito volátil, o mercúrio não. Os sólidos também exercem pressão de vapor, mas a pressão de vapor dos sólidos é, normalmente, muito mais baixa do que a dos líquidos, porque as moléculas do sólido estão presas mais firmemente do que as do líquido. Os sólidos, porém, vaporizam em um processo chamado sublimação (Seção 6.12). Isso acontece com alguns sólidos de cheiro forte de uso comum — como o mentol e as bolas de naftalina.

O fato de que, em uma determinada temperatura, uma fase condensada dá origem a uma pressão de vapor característica é um sinal de que a fase condensada e o vapor estão em equilíbrio. Para construir um modelo desse equilíbrio em nível molecular temos de imaginar que o líquido foi colocado em um recipiente fechado. O vapor se forma à medida que as moléculas deixam a superfície do líquido. O processo de evaporação ocorre essencialmente na superfície do líquido porque as moléculas estão ligadas menos fortemente e podem escapar com mais facilidade do que as do corpo do líquido. Quando o número de moléculas na fase vapor aumenta, um número maior delas pode se chocar com a superfície do líquido, aderir a ela e voltar a fazer parte do líquido. Eventualmente, o número de moléculas que voltam ao líquido em cada segundo torna-se igual ao número que escapa (Fig. 8.2). Nessas condições, o vapor condensa com a mesma velocidade com que o líquido vaporiza e o equilíbrio é dinâmico, no sentido descrito na Seção 7.11:

É importante observar que todos esses eventos acontecem em um recipiente fechado. Veremos na Seção 8.4 o que acontece quando o recipiente está aberto.

Velocidade de evaporação = Velocidade de condensação

O equilíbrio dinâmico entre a água líquida e seu vapor é representado por

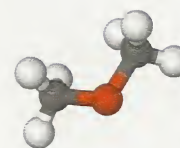
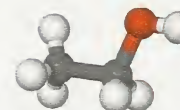
$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

O símbolo $\rightleftharpoons$ significa que as espécies descritas em ambos os lados estão em equilíbrio dinâmico. Embora "produtos" (moléculas de água na fase gasosa) estejam sendo formados a partir de "reagentes" (moléculas de água na fase líquida), os produtos voltam a ser reagentes na mesma velocidade com que são formados. Com esse quadro em mente, podemos definir a **pressão de vapor** de um líquido (ou de um sólido) como a pressão exercida pelo vapor em equilíbrio dinâmico com o líquido (ou o sólido).

A pressão de vapor de uma substância é a pressão exercida pelo vapor que está em equilíbrio dinâmico com a fase condensada.

1 Dimetil-éter

2 Etanol

8.2 Volatilidade e Forças Intermoleculares

Podemos esperar que a pressão de vapor seja alta quando as moléculas de um líquido são mantidas por forças intermoleculares fracas, e que a pressão de vapor seja baixa quando as forças intermoleculares são fortes. Por isso, espera-se que os líquidos formados por moléculas capazes de formar ligações hidrogênio sejam menos voláteis do que outros de massa molecular comparável. Pode-se ver claramente o efeito das ligações hidrogênio ao comparar dimetil-éter (1) e etanol (2), cuja fórmula molecular é C_2H_6O. Como esses compostos têm o mesmo número de elétrons, espera-se que eles tenham interações de London semelhantes e, portanto, pressões de vapor semelhantes. Porém, a molécula de etanol tem um grupo –OH que pode formar ligações hidrogênio com outras moléculas. As moléculas do éter não podem formar ligações hidrogênio umas com as outras, porque todos os átomos de hidrogênio estão ligados a átomos de carbono. Como resultado dessas diferenças, o etanol é um líquido em temperatura normal e o dimetil-éter é um gás.

TESTE 8.1A Qual das duas substâncias, o tetrabromo-metano, CBr_4, e o tetracloro-metano, CCl_4, tem a pressão de vapor mais alta, na temperatura normal? Explique.

[*Resposta*: CCl_4, forças de London mais fracas]

TESTE 8.1B Dentre CH_3CHO e $CH_3CH_2CH_3$, que substância tem a pressão de vapor mais alta, em –50°C?

Podemos usar as relações termodinâmicas que encontramos no Capítulo 7 para encontrar uma expressão para o valor numérico da pressão de vapor e sua dependência da temperatura.

Quando as moléculas de um vapor voltam ao líquido, elas permanecem na camada da superfície?

COMO FAZEMOS ISSO?

Para desenvolver uma expressão para a pressão de vapor, precisamos lembrar, da Seção 7.12, que, quando um líquido e seu vapor estão em equilíbrio, a variação de energia livre na formação do vapor a partir do líquido é zero:

$$\Delta G_{vap} = G_m(g) - G_m(l) = 0 \qquad (1)$$

A energia livre molar de um líquido é quase independente da pressão, logo, podemos substituir $G_m(l)$ pelo valor padrão (seu valor em 1 bar), $G_m°(l)$. A energia livre molar de um gás ideal varia com a pressão, e argumentos termodinâmicos mostram que, para um gás ideal,

$$G_m(g, P) = G_m°(g) + RT \ln P \qquad (2)^*$$

em que P é o valor numérico da pressão em bars e $G_m°$ é a energia livre molar padrão do gás (sua energia livre molar em 1 bar). Essa dependência da pressão está ilustrada na Figura 8.3. Tais observações mostram que, no equilíbrio, quando a pressão P é a pressão de vapor do líquido,

$$\begin{aligned}\Delta G_{vap} &= \{G_m°(g) + RT \ln P\} - G_m°(l)\\ &= \{G_m°(g) - G_m°(l)\} + RT \ln P\\ &= \Delta G_{vap}° + RT \ln P = 0\end{aligned}$$

em que $\Delta G_{vap}°$ é a **energia livre padrão de vaporização**, isto é, a variação de energia livre molar (Gibbs) quando um líquido em 1 bar transforma-se em vapor em 1 bar. Portanto, a pressão de vapor é dada por

$$\ln P = -\frac{\Delta G_{vap}°}{RT}$$

FIGURA 8.2 Quando um líquido e seu vapor estão em equilíbrio dinâmico dentro de um recipiente fechado, a velocidade em que as moléculas deixam o líquido é igual à velocidade em que elas retornam.

Media Link **Animação** Figura 8.2 Equlíbrio líquido-vapor

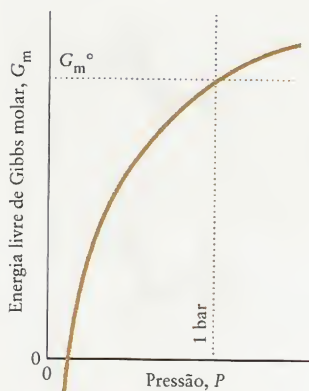



FIGURA 8.3 Variação com a pressão da energia livre molar de Gibbs de um gás ideal. A energia livre tem o valor padrão quando a pressão do gás é 1 bar. O valor da energia livre tende a menos infinito quando a pressão tende a zero.

O mesmo argumento foi usado na discussão da regra de Trouton, Seção 7.4.

TABELA 8.3 Pressão de Vapor da Água

Temperatura (°C)	Pressão de vapor(Torr)
0	4,58
10	9,21
20	17,54
21	18,65
22	19,83
23	21,07
24	22,38
25	23,76
30	31.83
37*	47,08
40	55,34
60	149,44
80	355,26
100	760,00

*Temperatura do corpo.

Ao substituir $\Delta G_{vap}° = \Delta H_{vap}° - T\Delta S_{vap}°$, em que $\Delta H_{vap}°$ e $\Delta S_{vap}°$ são a entalpia padrão e a entropia padrão de vaporização, respectivamente, temos a Eq. 3, segue abaixo.

Mostramos que a pressão de vapor (em bars) está relacionada à entalpia padrão e à entropia padrão de vaporização por

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}°}{RT} + \frac{\Delta S_{vap}°}{R} \qquad (3a)$$

ou

$$P = Ae^{-\Delta H_{vap}/RT} \qquad (3b)$$

com $A = e^{\Delta S_{vap}°/R}$. Com boa aproximação, a entropia de vaporização de todos os líquidos é mais ou menos a mesma, porque eles sofrem quase a mesma expansão ao vaporizar. Portanto, vemos que, se a entalpia de vaporização é alta – o que é o caso, quando existem forças intermoleculares fortes no líquido – então, ln P deve ser pequeno e, portanto, a pressão de vapor, P, deve ser pequena também.

A pressão de vapor de um líquido, em uma determinada temperatura, deve ser baixa e, a entalpia de vaporização, alta, se as forças que atuam entre suas moléculas são fortes.

8.3 Variação da Pressão de Vapor de Acordo com a Temperatura

A pressão de vapor de um líquido depende da facilidade que as moléculas de um líquido encontram para escapar das forças que as mantêm juntas. Em temperaturas mais elevadas, mais energia está disponível para isso do que em temperaturas mais baixas, logo, a pressão de vapor de um líquido deve aumentar quando a temperatura aumenta. A Tabela 8.3 mostra a dependência da pressão de vapor da água com a temperatura, e a Figura 8.4 mostra como a pressão de vapor de alguns líquidos varia com a temperatura. Observa-se, como prediz a Eq. 3, que, em cada caso, a pressão de vapor aumenta com a temperatura (especificamente como $e^{-\Delta H_{vap}°/RT}$).

Podemos usar a Eq. 3a para predizer a variação da pressão de vapor com a temperatura. Nem a entalpia nem a entropia de vaporização variam muito com a temperatura. Assim, para uma determinada substância, $\Delta S_{vap}°$ e $\Delta H_{vap}°$ podem ser tratados, aproximadamente, como constantes. Em conseqüência, as pressões de vapor P_1 e P_2 em quaisquer duas temperaturas, T_1 e T_2, podem ser relacionadas, escrevendo-se a Eq. 3 para as duas temperaturas e subtraindo uma da outra. No processo, o termo da entropia cancela-se:

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \left(-\frac{\Delta H_{vap}°}{RT_2} + \frac{\Delta S_{vap}°}{R}\right) - \left(-\frac{\Delta H_{vap}°}{RT_1} + \frac{\Delta S_{vap}°}{R}\right)$$

$$= \frac{\Delta H_{vap}°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

FIGURA 8.4 A pressão de vapor dos líquidos aumenta fortemente com a temperatura, como se pode ver no caso do dietil-éter (vermelho), etanol (azul), benzeno (verde) e água (laranja). O ponto de ebulição normal é a temperatura em que a pressão de vapor é 1 atm (101,325 kPa). Observe que a curva do etanol, que tem entalpia de vaporização maior do que o benzeno, aumenta mais rapidamente do que a do benzeno, como predito pela equação de Clausius-Clapeyron. O diagrama à direita mostra em detalhe a pressão de vapor da água próximo a seu ponto de ebulição normal.

Como ln a – ln b = ln (a/b), obtemos a **equação de Clausius-Clapeyron:**

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (4)^*$$

É possível usar essa equação para predizer a pressão de vapor em qualquer temperatura quando a pressão de vapor em alguma outra temperatura é conhecida.

A pressão de vapor de um líquido aumenta com o aumento da temperatura. A equação de Clausius-Clapeyron estabelece a dependência quantitativa da pressão de vapor de um líquido com a temperatura.

8.4 Ebulição

Vejamos o que acontece quando aquecemos um líquido em um recipiente aberto à atmosfera – água aquecida em uma chaleira, por exemplo. Quando a temperatura alcança o ponto em que a pressão de vapor é igual à pressão atmosférica (por exemplo, quando água é aquecida até 100°C e a pressão externa é 1 atm), ocorre vaporização em *todo* o líquido, não só na superfície. Nesta temperatura, o vapor formado pode afastar a atmosfera e criar espaço para si mesmo. Assim, bolhas de vapor formam-se no líquido e sobem até a superfície. Essa vaporização rápida que acontece em todo o líquido é chamada de **ebulição.** O **ponto de ebulição normal,** T_b, de um líquido é a temperatura na qual um líquido ferve quando a pressão atmosférica é 1 atm. Em outras palavras, *o ponto de ebulição normal é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido é 1 atm.* Podemos achar o ponto de ebulição dos compostos, na Figura 8.4, traçando uma linha horizontal em P = 1 atm e observando a temperatura na qual a linha intercepta as curvas.

A ebulição acontece em uma temperatura superior ao ponto de ebulição normal quando a pressão é maior do que 1 atm, como ocorre em uma panela de pressão. Uma temperatura mais alta é necessária para elevar a pressão de vapor do líquido até a pressão do interior da panela. A ebulição acontece em uma temperatura mais baixa quando a pressão é menor do que 1 atm, porque a pressão de vapor alcança a pressão externa em uma temperatura mais baixa. No alto do Monte Everest – onde a pressão é aproximadamente 240 Torr – a água ferve em 70°C. Quanto menor a pressão de vapor, maior o ponto de ebulição. Assim, um ponto de ebulição normal alto é um sinal de forças intermoleculares fortes.

EXEMPLO 8.1 Estimativa do ponto de ebulição de um líquido

A pressão de vapor de etanol a 34,9°C é 13,3 kPa. Use dos dados da Tabela 6.3 para estimar o ponto de ebulição normal do etanol.

ESTRATÉGIA Use a equação de Clausius-Clapeyron para achar a temperatura em que a pressão de vapor atinge 1 atm (101,325 kPa).

SOLUÇÃO A entalpia de vaporização do etanol é 43,5 kJ·mol^{-1} (Tabela 6.3). Então, com P_2 = 13,3 kPa, T_2 = 308,0 K, P_1 = 101,325 kPa, e $\Delta H_{vap}°$ = 43,5 kJ·mol^{-1}, encontramos

De $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} + \frac{R}{\Delta H_{vap}°}\ln\frac{P_2}{P_1}$,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{308{,}0\ \text{K}} + \frac{8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}{4{,}35\times 10^4\ \text{J·mol}^{-1}}\ln\frac{13{,}3\ \text{kPa}}{101{,}325\ \text{kPa}}$$

$$= \frac{1}{308{,}0\ \text{K}} + \frac{8{,}3145}{4{,}35\times 10^4\ \text{K}}\ln\frac{13{,}3}{101{,}325} = \frac{1}{350\ \text{K}}$$

Quando tomamos o inverso da fração do lado direito, obtemos T_1= 350 K, que corresponde a 77°C. O ponto de ebulição experimental do etanol é 78°C. O pequeno erro vem, provavelmente, do fato de que consideramos a entalpia de vaporização constante no intervalo de temperatura da pergunta e assumimos que o vapor se comporta como um gás ideal.

TESTE 8.2A A pressão de vapor da acetona, C_3H_6O, em 7,7°C é 13,3 kPa e a entalpia de vaporização é 29,1 kJ·mol^{-1}. Estime o ponto de ebulição normal da acetona.

[*Resposta*: 62,3°C (experimental: 56,2°C)]

TESTE 8.2B A pressão de vapor do metanol, CH_3OH, em 49,9°C é 400. Torr e a entalpia de vaporização é 35,3 kJ·mol^{-1}. Estime o ponto de ebulição normal do metanol.

A ebulição acontece quando a pressão de vapor de um líquido é igual à pressão atmosférica. Forças intermoleculares fortes levam, normalmente, a pontos de ebulição normais altos.

8.5 Congelamento e Fusão

Um líquido solidifica quando a energia das moléculas é tão baixa que elas são incapazes de mover-se em relação a suas vizinhas. No sólido, as moléculas vibram em torno de suas posições médias, mas raramente se movem de um ponto a outro. A **temperatura de congelamento**, a temperatura em que as fases, sólido e líquido, estão em equilíbrio dinâmico, varia ligeiramente quando a pressão é alterada. O **ponto de congelamento normal**, T_f, de um líquido é a temperatura na qual ele congela, em 1 atm. Na prática, um líquido, às vezes, só congela quando a temperatura está alguns graus abaixo do ponto de congelamento. Um líquido que sobrevive abaixo de seu ponto de congelamento é chamado de **super-resfriado.** Na ausência de super-resfriamento, a **temperatura de fusão** do sólido é a mesma em que ele congela, logo, o **ponto de fusão normal** de um sólido é a temperatura na qual ele congela, em 1 atm.

A fase sólida de uma substância é, em geral, mais densa do que a fase líquida, porque as moléculas têm empacotamento mais compacto do que na fase líquida. A pressão aplicada ajuda a manter as moléculas juntas, logo, uma temperatura mais alta deve ser alcançada antes que elas possam separar-se. Em conseqüência, a maior parte dos sólidos funde-se em temperaturas mais elevadas quando sob pressão. Entretanto, exceto a pressões extremamente altas, o efeito da pressão é normalmente muito pequeno. O ferro, por exemplo, funde-se a 1.800 K, em 1 atm, e o ponto de fusão é somente alguns graus mais alto quando a pressão é mil vezes maior. No centro da Terra, porém, a pressão é suficientemente alta para que o ferro seja sólido apesar das temperaturas elevadas. Por isso, acredita-se que o centro da Terra seja sólido.

A água é incomum, porque a densidade do líquido é maior do que a do gelo. Sabemos isso por experiência: o gelo flutua na água. Portanto, o volume molar da água líquida no ponto de fusão é menor do que o do gelo. Esse comportamento anômalo é devido às ligações hidrogênio do gelo, que provocam uma estrutura muito aberta (veja a Seção 5.12). Quando o gelo derrete, muitas dessas ligações hidrogênio se rompem e isso permite que as moléculas de água se aproximem. Como resultado, o gelo funde-se a uma temperatura ligeiramente mais baixa sob alta pressão e o ponto de fusão da água *diminui* com o aumento da pressão.

Os pontos de congelamento dos líquidos aumentam, em geral, com a pressão. As ligações hidrogênio da água a tornam anômala: seu ponto de congelamento diminui com a pressão.

8.6 Diagramas de Fase

Um **diagrama de fase** é um gráfico que mostra as fases mais estáveis em pressões e temperaturas diferentes. A Figura 8.5 mostra o diagrama de fase da água, e a Figura 8.6 o do dióxido de carbono. Esses gráficos são exemplos de diagramas de fase de uma única substância (água ou dióxido de carbono) e são chamados de **diagramas de fase de um componente.** Qualquer ponto da região marcada "sólido" (mais especificamente, gelo, no caso da água) corresponde às condições nas quais a fase sólida da substância é a mais estável. Fato semelhante acontece nas regiões marcadas "líquido" e "vapor" (ou "gás"). Podemos ver no diagrama de fase do dióxido de carbono, por exemplo, que uma amostra da substância, em 10°C e 2 atm, é um gás, mas se a pressão aumentar, em temperatura constante, até 10 atm, o dióxido de carbono se transformará em um líquido. O enxofre tem duas fases sólidas (Fig. 8.7), rômbica e monoclínica, correspondendo aos dois modos de empacotamento das moléculas de S_8 em forma de coroa. Muitas substâncias têm várias fases sólidas. A água forma pelo menos dez tipos de gelo diferentes, dependendo de como as moléculas H_2O se acomodam, porém só um deles é estável nas pressões ordinárias. O gelo-VIII, por exemplo, só é estável em 20.000 atm e 100°C.

As linhas que separam as regiões dos diagramas de fases são chamadas **limites de fase.** Em qualquer ponto da linha que limita duas regiões, as fases vizinhas coexistem em equilíbrio dinâmico. Por exemplo, o ponto em 80.°C e 0,47 atm, no diagrama de fase da água, está na li-

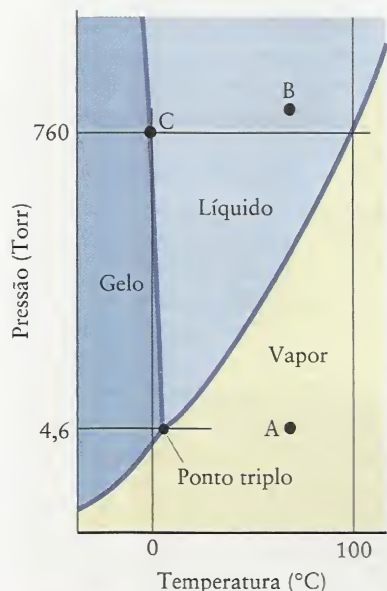



FIGURA 8.5 Diagrama de fase da água (fora de escala). A linha sólida define os limites das regiões de pressão e temperatura, nas quais cada fase é a mais estável. Note que o ponto de congelamento decresce com o aumento da pressão. O ponto triplo é o ponto em que as três linhas limite se encontram. As letras A e B se referem ao Exemplo 8.2.

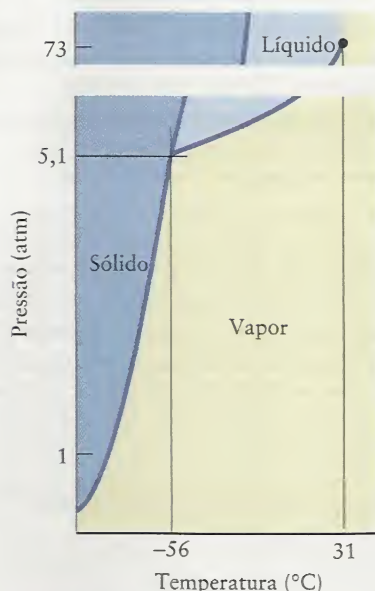



FIGURA 8.6 Diagrama de fase do dióxido de carbono (fora de escala). O líquido só pode existir em pressões acima de 5,1 atm. Note a inclinação da linha limite entre as fases sólido e líquido, que mostra que o ponto de congelamento sobe quando a pressão aumenta.

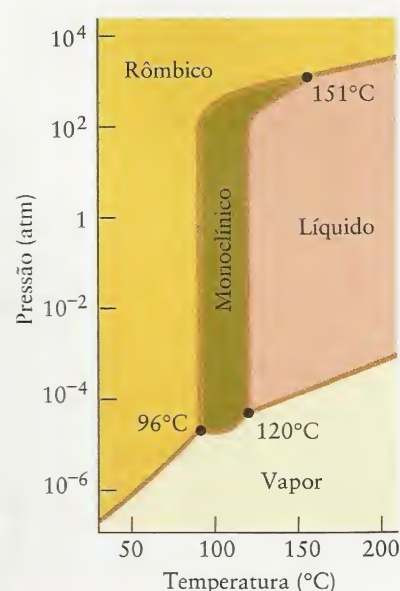



FIGURA 8.7 Diagrama de fase do enxofre. Note que existem duas fases sólidas e três pontos triplos. A escala de pressão, logarítmica, cobre uma vasta faixa de valores.

nha que limita as fases líquido e vapor (Fig. 8.8), logo, sabemos que a pressão de vapor da água líquida, em 80.°C, é 0,47 atm. A linha que limita as fases líquido e vapor é simplesmente um gráfico da pressão de vapor do líquido em função da temperatura. Da mesma forma, a linha que limita as fases sólido e vapor mostra como a pressão de vapor do sólido varia com a temperatura (veja a Fig. 8.5).

O limite sólido-líquido, a linha quase vertical nas Figs. 8.5 e 8.8, mostra as pressões e as temperaturas em que a água sólida e a água líquida coexistem em equilíbrio. Em outras palavras, ele mostra como o ponto de fusão varia com a pressão. A inclinação das linhas mostra que mesmo grandes mudanças de pressão resultam em variações muito pequenas no ponto de fusão.

FIGURA 8.8 A linha limite líquido-vapor é um gráfico da pressão de vapor do líquido (neste caso, a água) em função da temperatura. O líquido e o seu vapor estão em equilíbrio em cada ponto da curva. Em cada ponto da linha limite sólido-líquido (cuja inclinação está levemente exagerada), o sólido e o líquido estão em equilíbrio.

TESTE 8.3A O diagrama de fase do dióxido de carbono (Fig. 8.6) permite predizer qual é mais densa, a fase sólida ou a fase líquida. Explique sua conclusão.

[*Resposta*: A fase sólida, porque ela fica mais estável em pressões mais altas.]

TESTE 8.3B Use o diagrama de fase do enxofre (Fig. 8.7) para predizer qual das fases sólidas é a mais densa. Explique sua conclusão.

O **ponto triplo** é um ponto em que três limites de fase se encontram. No caso da água, o ponto triplo das fases sólida, líquida e vapor está em 4,6 Torr e 0,01°C (veja a Fig. 8.5). No ponto triplo, as três fases (gelo, líquido e vapor) coexistem em equilíbrio dinâmico. Qualquer mudança de temperatura ou pressão resulta na perda de uma das fases. A localização do ponto triplo de uma substância é uma propriedade característica da substância e não pode ser mudada alterando-se as condições. O ponto triplo da água é usado para definir a unidade kelvin. Por definição, existem exatamente 273,16 kelvins entre o zero absoluto e o ponto triplo de água. Como o ponto de congelamento normal da água fica 0,01 K abaixo do ponto triplo, 0°C corresponde a 273,15 K.

A Fig. 8.7 mostra que o enxofre pode existir em qualquer uma de quatro fases: duas fases sólidas (enxofre rômbico e monoclínico), uma fase líquida e uma fase vapor. Existem três pontos triplos no diagrama, em que podem coexistir as várias combinações dessas fases, como,

Para explorar mais essa idéia, veja a discussão da regra das fases no *web site* deste livro.

por exemplo, sólido monoclínico, líquido e vapor ou sólido monoclínico, sólido rômbico e líquido. A existência simultânea de quatro fases, em um sistema de um componente (enxofre rômbico, enxofre monoclínico, enxofre líquido e vapor de enxofre, todos em equilíbrio), porém, nunca foi observada e a termodinâmica pode ser usada para provar que um "ponto quádruplo" não pode existir.

Podemos usar os diagramas de fase para explicar as mudanças que ocorrem quando reduzimos a pressão em um líquido. Imagine que temos uma amostra de água em um cilindro com um pistão, que a temperatura é constante (50°C) e que os pesos sobre o pistão exercem 1,0 atm de pressão (Fig. 8.9). O pistão pressiona a superfície do líquido (Fig. 8.9a). Inicialmente, reduzimos a pressão por remoção de parte do peso (Fig. 8.9b). A princípio, nada parece acontecer. A pressão alta mantém todas as moléculas de água no estado líquido, e o volume do líquido muda muito pouco com a pressão. Entretanto, quando a retirada dos pesos levar a pressão até 0,12 atm (93 Torr, a pressão de vapor da água naquela temperatura), começa a aparecer vapor (Fig. 8.9c). Estamos agora quase no limite das fases vapor e líquido no diagrama de fases.A pressão permanece constante enquanto as fases líquida e vapor estão presentes em equilíbrio. Podemos, agora, puxar o pistão para cima até uma posição arbitrária (Fig. 8.9d). Nessa situação, uma parte da água evapora para manter a pressão em 0,12 atm e o ponto do diagrama de fases que corresponde às condições da amostra permanecerá na linha limite líquido-vapor até que não exista mais líquido. Quando puxamos o pistão o suficiente, a fase líquida desaparece (Figs. 8.9e e 8.9f) e podemos, agora, mudar livremente a pressão.

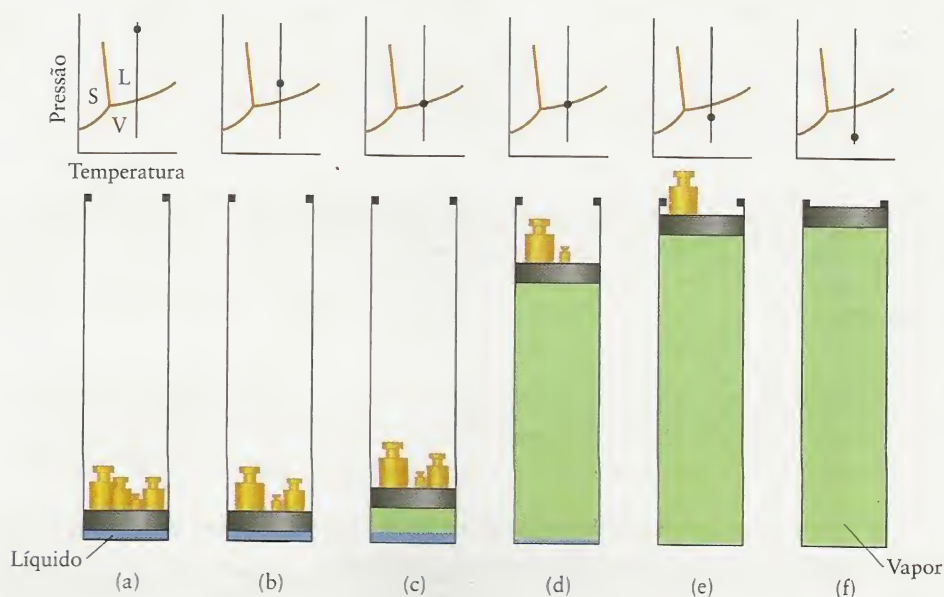



FIGURA 8.9 Mudanças que um líquido sofre quando a pressão diminui em temperatura constante. O círculo sólido sobre a linha vertical do diagrama de fase traça o caminho tomado pelo sistema, descrito no texto. A região azul do recipiente é o líquido, e a região verde clara é o vapor.

EXEMPLO 8.2 Interpretação de um diagrama de fases

Use o diagrama de fases da Fig. 8.5 para descrever os estados físicos e as mudanças de fase da água quando a pressão aumenta de 5 Torr até 800 Torr, em 70°C.

ESTRATÉGIA Localize os pontos do diagrama de fases que correspondem às condições inicial e final. A região em que cada ponto está mostra a fase estável da amostra naquelas condições. Se um ponto está em uma das curvas, ambas as fases estão em equilíbrio.

SOLUÇÃO Embora o diagrama de fases da Fig. 8.5 não esteja em escala, podemos localizar aproximadamente os pontos. O ponto A está em 5 Torr e 70°C, logo, está na região do vapor. O aumento da pressão leva o vapor até a linha limite líquido-vapor e, nesse ponto, o líquido começa a se formar. Nessa pressão, o líquido e o vapor estão em equilíbrio, e a pressão permanece constante até que todo o vapor condense. Depois, a pressão aumenta até 800 Torr, no ponto B, na região do líquido.

TESTE 8.4A A Fig. 8.6 mostra o diagrama de fases do dióxido de carbono. Descreva os estados físicos e as mudanças de fase do dióxido de carbono quando ele é aquecido em 2 atm de −155°C até 25°C.

[*Resposta*: CO_2 sólido é aquecido até que começa a sublimar no limite sólido-vapor. A temperatura permanece constante até que todo CO_2 tenha vaporizado. O vapor é, então, aquecido até 25°C.]

TESTE 8.4B Descreva o que acontece quando o dióxido de carbono líquido de um recipiente, em 60 atm e 25°C, é liberado em uma sala, em 1 atm e na mesma temperatura.

Um diagrama de fase resume as regiões de pressão e temperatura nas quais cada fase de uma substância é a mais estável. As linhas que limitam as fases mostram as condições nas quais duas fases podem coexistir em equilíbrio dinâmico. Três fases coexistem em equilíbrio no ponto triplo.

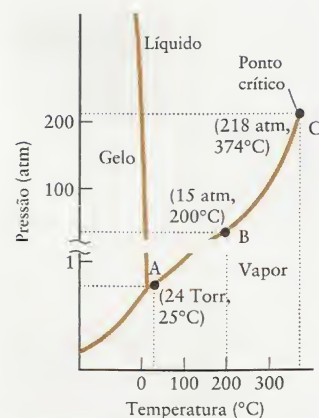



FIGURA 8.10 Diagrama de fase da água. C é o ponto crítico. As pressões estão expressas em atmosferas, exceto no ponto A.

8.7 Propriedades Críticas

Uma característica do diagrama da Fig. 8.10 é que a linha líquido-vapor termina no ponto C. Para ver o que acontece naquele ponto, imagine que o tubo mostrado na Figura 8.11 contém água líquida e vapor de água em 25°C e 24 Torr (a pressão de vapor da água em 25°C). As duas fases estão em equilíbrio e o sistema está no ponto A, na curva líquido-vapor da Fig. 8.10. Se a temperatura aumentar, o sistema se move da esquerda para a direita sobre a linha limite das fases. Em 100°C, a pressão de vapor é 760. Torr e, em 200°C, chega a 11.700 Torr (15,4 atm, ponto B). O líquido e o vapor ainda estão em equilíbrio dinâmico, mas agora o vapor é muito denso porque está sob pressão muito alta.

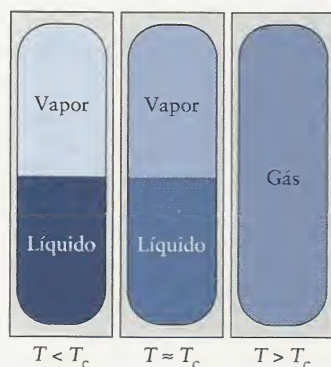



FIGURA 8.11 Quando a temperatura de um líquido em um recipiente selado, de volume constante, aumenta (à esquerda), a densidade do líquido diminui e a densidade do vapor aumenta (centro). Na temperatura crítica, T_c, a densidade do vapor se iguala à do líquido. Nessa temperatura e acima dela, uma única fase uniforme ocupa o recipiente (à direita).

TABELA 8.4 Temperaturas e Pressões Críticas de Substâncias Selecionadas

Substância	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (atm)
He	−268 (5,2 K)	2,3
Ne	−229	27
Ar	−123	48
Kr	−64	54
Xe	17	58
H_2	−240	13
O_2	−118	50
H_2O	374	218
N_2	−147	34
NH_3	132	111
CO_2	31	73
CH_4	−83	46
C_6H_6	289	49

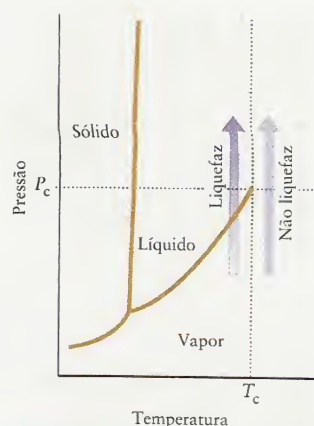



FIGURA 8.12 Quando pressão é aplicada sobre um vapor, abaixo de sua temperatura crítica, ele pode ser liquefeito. Entretanto, se a temperatura estiver acima da temperatura crítica (linha vertical pontilhada), a pressão não leva o vapor até a região líquida. Em pressões altas, acima da temperatura crítica, a substância torna-se um fluido supercrítico.

Quando a temperatura subir até 374°C (ponto C), a pressão de vapor alcançará 218 atm – o recipiente deve ser muito forte! A densidade do vapor agora é muito grande, igual à do líquido restante. Nesse ponto, a superfície de separação entre o líquido e o vapor desaparece e, a partir desse ponto, já não é mais possível identificar a fase líquida. Uma única fase uniforme enche o recipiente. Como uma substância que enche o recipiente que ocupa é, por definição, um gás, concluímos que alcançamos a **temperatura crítica**, T_c, da água, isto é, a temperatura na qual, e acima da qual, ela não pode ser condensada a um líquido ou a um sólido. A temperatura crítica da água é 374°C, mas a do dióxido de carbono é só 31°C (Tabela 8.4). A pressão de vapor no ponto crítico é chamada **pressão crítica**, P_c, da substância. A pressão crítica da água é 218 atm e a do dióxido de carbono é 73 atm.

Um gás só pode ser liquefeito por aplicação de pressão se ele estiver abaixo da temperatura crítica (Fig. 8.12). Por exemplo, o dióxido de carbono pode ser liquefeito pelo aumento da pressão somente se sua temperatura for inferior a 31°C. De acordo com a Tabela 8.4, a temperatura crítica do oxigênio é −118°C, logo, ele não pode existir na fase líquida em temperatura ambiente qualquer que seja a pressão. A distinção entre gás e vapor é, às vezes, feita com base nas temperaturas críticas: o vapor é uma forma da matéria que pode ser liquefeita pelo aumento da pressão e um gás é uma forma de matéria que não pode ser liquefeita pelo aumento da pressão.

Um fluido denso que existe acima da temperatura e pressão críticas é chamado de **fluido supercrítico**. Ele pode ser tão denso que, embora seja formalmente um gás, tem a densidade de uma fase líquida e pode agir como solvente de líquidos e sólidos. O dióxido de carbono supercrítico, por exemplo, pode dissolver compostos orgânicos. Ele é usado para remover cafeína de grãos de café e para extrair perfumes de flores sem contaminar os extratos com solventes potencialmente perigosos. Hidrocarbonetos supercríticos são usados para dissolver carvão e separá-lo da cinza e já foi proposto que eles fossem usados para extrair óleo de areias ricas em óleo.

TESTE 8.5A Identifique tendências nos dados da Tabela 8.4 que indiquem o efeito do aumento das forças de London na temperatura crítica.

[*Resposta*: Os gases nobres têm temperaturas críticas mais altas quando os números atômicos aumentam, logo, a temperatura crítica aumenta com o aumento das interações de London.]

TESTE 8.5B Identifique tendências nos dados na Tabela 8.4 que indiquem o efeito das ligações hidrogênio sobre a temperatura crítica.

O vapor de uma substância só pode ser convertido em líquido pela aplicação de pressão se ele estiver abaixo da temperatura crítica.

SOLUBILIDADE

Quando uma substância se dissolve em outra, o resultado é uma solução, isto é, uma mistura homogênea (veja a Seção G) que pode ser sólida, líquida ou gasosa. O soluto afeta as propriedades físicas do solvente. As soluções sólidas de solutos em solventes metalóides e não-metais, como o silício "dopado" com uma pequena quantidade de fósforo como soluto, têm propriedades elétricas que os transformaram nas matérias-primas principais da indústria eletrônica (Seção 3.14). Quando colocamos sal grosso no gelo, estamos fazendo uma mistura de sal e água que abaixa o ponto de congelamento da água e o gelo se funde. Soluções gasosas – mais comumente chamadas de misturas – são usadas para criar ambientes especiais para os mergulhadores de águas profundas e para armazenar alimentos. A atmosfera é outro exemplo de uma enorme solução gasosa.

8.8 Natureza Molecular da Dissolução

Para entender melhor como uma solução se forma, imaginemos o que veríamos, em nível molecular, se pudéssemos acompanhar os eventos que ocorrem quando colocamos um cristal de glicose em um pouco de água. Quando os átomos de água se aproximam da superficie do cristal, ligações hidrogênio começam a se formar entre as moléculas de água e as de glicose. As moléculas de glicose da superfície são puxadas para a solução por moléculas de água, mas são simultaneamente atraídas para o cristal por outras moléculas de glicose. Eventualmente, as moléculas de glicose da superfície se soltam do cristal e passam para o solvente, cercadas por moléculas de água. Um processo semelhante acontece quando um sólido iônico se dissolve. As moléculas de água polares hidratam os íons (rodeiam os íons formando uma

"camada" bastante estável, Seção 5.2) e os retiram do retículo cristalino (Fig. 8.13). Remexer ou agitar acelera o processo, porque coloca mais moléculas de água livres na superfície do sólido e retira os íons hidratados das proximidades do sólido.

Se adicionarmos uma quantidade pequena – digamos, 20. g – de glicose a 100 ml de água, na temperatura normal, toda a glicose se dissolve. Porém, se adicionarmos 200. g, parte da glicose permanece sem dissolver (Fig. 8.14). Dizemos que uma solução está **saturada** quando o solvente dissolve todo o soluto possível e ainda resta uma parte do soluto que não dissolveu. A concentração de soluto sólido na solução saturada alcançou o maior valor possível e mais nenhum soluto pode se dissolver. Em outras palavras, uma solução saturada representa o limite da capacidade do soluto em se dissolver em uma determinada quantidade de solvente.

A **solubilidade molar**, *s*, de uma substância é a concentração molar de uma solução saturada. Em uma solução saturada, qualquer soluto sólido presente continua a se dissolver, mas a velocidade com a qual ele se dissolve é exatamente igual à velocidade com que ele volta ao sólido (Fig. 8.15). Em outras palavras, *em uma solução saturada, o soluto dissolvido e o soluto não dissolvido estão em equilíbrio dinâmico.*

A solubilidade molar de uma substância é a concentração molar de uma solução saturada. Uma solução saturada é uma solução na qual o soluto dissolvido e o soluto não dissolvido estão em equilíbrio dinâmico.

8.9 Regra "Igual Dissolve Igual"

A compreensão do jogo das forças que agem quando ocorre a dissolução de um soluto ajuda a responder algumas questões práticas. Suponha, por exemplo, que precisamos remover pingos

Será que as moléculas de água estão orientadas diferentemente em torno dos íons positivos e negativos quando o cloreto de sódio dissolve?

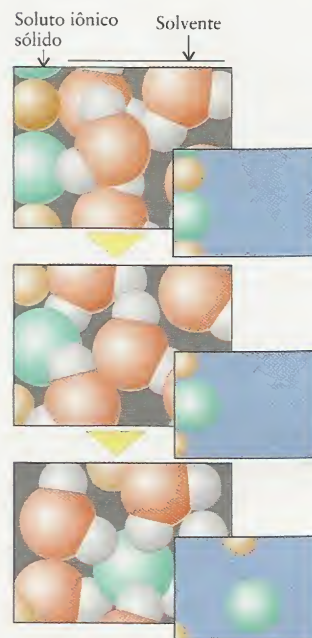
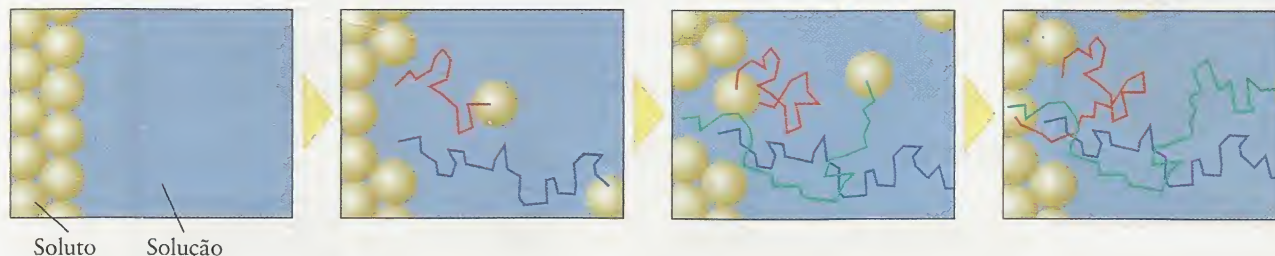
Soluto iônico sólido

Solvente

FIGURA 8.13 Eventos que acontecem na interface de um soluto iônico sólido e um solvente (água). Quando os íons da superfície do sólido se hidratam eles se movem para o interior da solução.

Media Link Animação Figura 8.13 Dissolução de NaCl

FIGURA 8.14 Quando uma pequena quantidade de glicose é agitada em 100 ml de água, toda a glicose se dissolve (à esquerda). Entretanto, quando uma grande quantidade é adicionada, parte dela não se dissolve e a solução está saturada de glicose (à direita).

Será que as moléculas da superfície de um sólido voltam para a mesma posição após se dissolverem?

Soluto

Solução

FIGURA 8.15 O soluto, em uma solução saturada, está em equilíbrio dinâmico com o soluto não dissolvido. Se pudéssemos seguir a trajetória das partículas do soluto (as esferas amarelas), elas seriam encontradas, às vezes, na solução e, às vezes, de volta ao sólido. As linhas vermelha, verde e azul representam os caminhos de partículas do soluto. As moléculas do solvente não aparecem.

Media Link Animação Figura 8.15 Solução saturada

de cera de uma mesa. Como saber que solvente usar? Um bom guia é a regra "*igual dissolve igual*". Um líquido polar, como a água, é, geralmente, o melhor solvente para compostos iônicos e polares. Reciprocamente, líquidos apolares, incluindo o hexano e o tetracloro-eteno, $Cl_2C{=}CCl_2$, usados na limpeza a seco, são, com freqüência, melhores solventes para compostos apolares, como a cera, que são mantidos no sólido por forças de London.

Podemos explicar a regra "igual dissolve igual" examinando as forças de atração entre as moléculas do soluto e do solvente. Quando o soluto se dissolve, as atrações soluto-soluto são substituídas por atrações soluto-solvente (Fig. 8.16). Se as novas atrações forem semelhantes às substituídas, muito pouca energia é necessária para formar a solução. Por exemplo, quando as forças coesivas principais em um soluto são ligações hidrogênio, ele se dissolve mais provavelmente em um solvente com ligações hidrogênio do que em outros solventes. As moléculas só podem passar para a solução se puderem substituir as ligações hidrogênio soluto-soluto por ligações hidrogênio soluto-solvente. A glicose, por exemplo, tem grupos OH capazes de formação de ligações hidrogênio e se dissolve rapidamente em água, mas não em hexano.

Se as forças coesivas principais entre as moléculas de soluto são forças de London, então o melhor solvente, provavelmente, será aquele capaz de substituir essas forças. Por exemplo, um bom solvente para substâncias apolares é o líquido apolar dissulfeto de carbono, CS_2. As moléculas de enxofre não podem penetrar na estrutura da água, que tem ligações hidrogênio fortes, porque elas não podem substituir essas ligações por interações de energia semelhante.

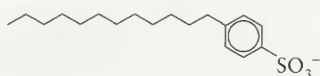
Na+ -O O

3 Estearato de sódio, $NaCH_3(CH_2)_{16}CO_2$

A ação de limpeza dos sabões e detergentes é uma conseqüência da regra "igual dissolve igual". Os sabões são os sais de sódio de ácidos carboxílicos de cadeia longa, inclusive o estearato de sódio (3). Os ânions desses ácidos têm um grupo carboxilato polar ($-CO_2^-$), chamado de *cabeça*, na extremidade de uma cadeia de hidrocarboneto apolar. A cabeça é **hidrofílica**, isto é, atrai a água, enquanto que a cauda, isto é, a extremidade do hidrocarboneto apolar é **hidrofóbica**, ou seja, repele a água. Como a cabeça hidrofílica do ânion tem a tendência de se dissolver em água e a cauda hidrofóbica de se dissolver em gordura, o sabão é muito efetivo na remoção de gordura. As caudas de hidrocarboneto penetram na gota de gordura até a cabeça hidrofílica que permanece na superfície da gota. As moléculas de sabão se aglomeram, formando uma **micela**, que é solúvel em água e remove a gordura (Fig. 8.18).

A água dura é discutida na Seção 8.12.

Os sabões eram feitos por aquecimento de hidróxido de sódio com gorduras animais que contêm um *éster* de glicerol e ácido esteárico (veja a Seção 19.7). O hidróxido de sódio ataca o éster e forma o sabão, o estearato de sódio solúvel. Os sabões, entretanto, formam uma nata em água dura. A nata é um precipitado impuro de estearato de cálcio.

SO_3^-

4 Um íon surfactante típico

Os detergentes comerciais modernos são misturas. O seu componente mais importante é um **surfactante**, ou *agente ativo na superfície*, que substitui o sabão. As moléculas de surfactan-

FIGURA 8.17 O enxofre, que é um sólido com moléculas não-polares, não dissolve em água (à esquerda), mas dissolve em dissulfeto de carbono (à direita), com o qual as moléculas S_8 têm interações de London favoráveis.

Entalpia

Formação de cavidades

2

3

Separação do soluto

Cavidades ocupadas pelo soluto

1

Solução

FIGURA 8.16 Representação das mudanças de interações moleculares e da energia associadas à formação de uma solução diluída. A etapa 1 é a separação das moléculas de soluto, umas das outras. Na etapa 2, algumas das moléculas de solvente se afastam e criam cavidades. Na etapa 3, as moléculas de soluto ocupam as cavidades do solvente, um processo que libera energia. A variação de energia total do processo é a soma das variações de energia, mostradas pela seta vermelho escura. No processo real de dissolução, essas etapas não ocorrem independentemente.

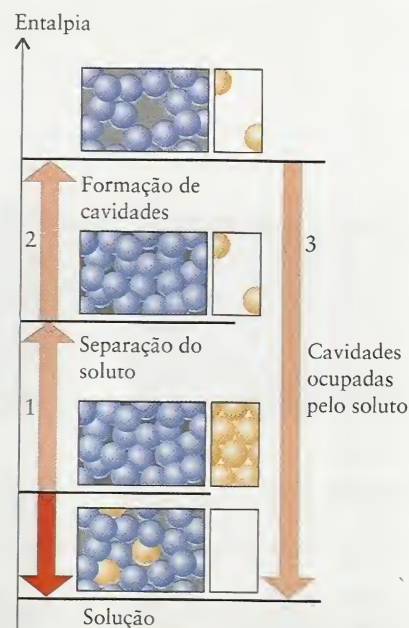
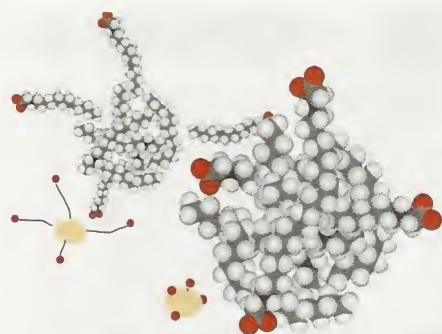



FIGURA 8.18 À esquerda, as caudas de hidrocarboneto de um sabão ou surfactante começam a dissolver em gordura. (Representação esquemática das moléculas, com a graxa representada por uma gota amarela, como se pode ver abaixo dos modelos de volume cheio.) As cabeças, que atraem a água, permanecem na superfície, onde elas podem interagir favoravelmente com a água (à direita). Quando mais moléculas do surfactante dissolvem na gordura, a gota inteira, chamada de micela, dissolve em água e é arrastada (lavada).

Como será que as moléculas de fosfolipídeos se alinham umas em relação às outras, em uma membrana de camada dupla?

te são compostos orgânicos cuja estrutura e ação são semelhantes às do sabão. Uma diferença é que eles têm, tipicamente, átomos de enxofre na cabeça polar (4).

As membranas das células vivas são camadas duplas de moléculas de surfactante, chamadas de *fosfolipídeos*, que se alinham com as caudas de hidrocarboneto apontando para dentro da membrana e as cabeças polares formando a superfície da membrana. É possível forçar os fosfolipídeos a formar membranas artificiais que se fecham para formar bolsas minúsculas, chamadas de *lipossomas*, que são muito menores do que células vivas (Fig. 8.19). Se os lipossomas são formados em uma solução que contém um fármaco, algumas moléculas do fármaco são encapsuladas. Esse comportamento conduziu ao estudo de lipossomas como um modo de introduzir fármacos em diferentes órgãos e regiões do corpo (Quadro 8.1).

FIGURA 8.19 Seção de um lipossoma, um pequeno saco encapsulado por uma membrana de camada dupla formada por moléculas de fosfolipídeos, semelhantes a surfactantes.

Animação Figura 8.19 Membrana de camada
Media Link

Um guia geral para a conveniência de um solvente é a regra "igual dissolve igual". Sabões e detergentes contêm moléculas de surfactante que têm uma região hidrofóbica e uma região hidrofílica.

8.10 Pressão e Solubilidade dos Gases: Lei de Henry

Quase todos os organismos aquáticos dependem do oxigênio dissolvido para a respiração. Ainda que as moléculas de oxigênio não sejam polares, pequenas quantidades do gás se dissolvem em água. A quantidade de oxigênio dissolvido depende da pressão. Vimos anteriormente (na Seção 4.2) que a pressão de um gás é o resultado de choques das moléculas. Quando um gás é colocado em um mesmo recipiente com um líquido, as moléculas de gás penetram o líquido como meteoritos que mergulham no oceano. Como o número de impactos aumenta com a pressão do gás, devemos esperar que a solubilidade do gás – a concentração molar do gás dissolvido em equilíbrio dinâmico com o gás livre – aumente com o aumento da pressão. Se o gás sobre o líquido é uma mistura (como, por exemplo, o ar), então, a solubilidade de cada componente depende de sua pressão parcial (Fig. 8.20).

As linhas retas na Fig. 8.20 mostram que *a solubilidade de um gás é diretamente proporcional à sua pressão parcial*, *P*. Essa observação foi feita, primeiramente, em 1801, pelo químico inglês William Henry e é agora conhecida como a **lei de Henry**, normalmente escrita como

$$s = k_H P \qquad (5)^*$$

A constante k_H, que é chamada **constante de Henry**, depende do gás, do solvente e da temperatura (Tabela 8.5). A lei mostra que, em temperatura constante, quando a pressão parcial de um gás dobra, a solubilidade dobra também.

Solubilidade molar (mol · L⁻¹) vs. Pressão parcial (atm): 0; 0,5 × 10⁻³; 1,0 × 10⁻³; 1,5 × 10⁻³; 0; 0,5; 1; Oxigênio; Nitrogênio; Hélio

FIGURA 8.20 Variação da solubilidade molar dos gases oxigênio, nitrogênio e hélio conforme a pressão parcial. Note que a solubilidade de cada gás dobra quando a pressão parcial também dobra.

EXEMPLO 8.3 Amostra de exercício: Estimar a solubilidade de um gás em um líquido

Mostre que a concentração de oxigênio na água de um lago é normalmente adequada para sustentar a vida aquática, que requer concentrações da ordem de $1{,}3 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹. A pressão parcial de oxigênio é 0,21 atm ao nível de mar.

SOLUÇÃO A solubilidade molar do oxigênio é

De $s = k_H P$, $\quad s = (1{,}3 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) \times (0{,}21\ \text{atm})$

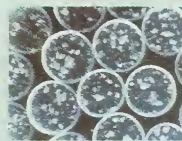
$$= 2{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Essa concentração molar corresponde a aproximadamente 8,6 mg de oxigênio por litro de água (8,6 mg·L⁻¹), concentração mais do que adequada para sustentar a vida.

QUADRO 8.1 Fronteiras da Química: Liberação de Fármacos

O fornecimento de fármacos para aliviar as fortes dores causadas por doenças e males crônicos ou para administrar benefícios como a terapia de reposição hormonal é difícil porque os fármacos ingeridos perdem boa parte de sua potência nas condições agressivas características do sistema digestivo. Além disso, eles se distribuem por todo o organismo em vez de se concentrar onde desejado e os efeitos colaterais podem ser importantes. Recentemente, entretanto, foram desenvolvidas técnicas de liberação de fármacos de forma gradual, no local exato do corpo em que eles devem atuar e, até mesmo, no momento exato em que eles são necessários.

Os *adesivos de pele*, por exemplo, são aplicados na pele. O fármaco se mistura ao adesivo em contato com a pele, que é capaz de absorver rapidamente muitos produtos químicos e, portanto, pode absorver fármacos como nitroglicerina (para doenças cardíacas), derivados de morfina (para dores muito fortes e constantes) ou nicotina (para diminuir os sintomas da falta do fumo). Os adesivos são pouco espessos, colam-se à pele e duram de 1 a 7 dias.

Os *implantes* permitem a administração de fármacos por períodos mais longos em uma velocidade controlada dentro do organismo. Implantes subcutâneos (sob a pele) são usados para a ministração de doses apropriadas de medicamentos psicoativos, fármacos de controle de natalidade, remédios contra a dor e outros de administração freqüente. Os implantes duram até um mês e podem ser facilmente substituídos ou renovados. Quando a localização do ponto de liberação do fármaco é crítica, os implantes podem ser colocados mais profundamente no corpo. Eles podem, por exemplo, ser colocados no cérebro ou na coluna vertebral para aliviar dores ou proteger neurônios de processos degenerativos. O implante é colocado no interior de um cilindro de espuma porosa pela qual o fármaco é liberado. Alguns implantes contêm células vivas de animais, que foram alteradas para produzir hormônios naturais ou fármacos contra as dores, que são liberados assim que são produzidos. Em outros tipos de implantes, as membranas liberam gradualmente os fármacos.

(a) (b) (c) (d)

Exemplos de implantes usados para inserir células vivas no organismo. As células produzem continuamente enzimas, hormônios ou fármacos contra a dor necessários para o organismo. Com freqüência, coloca-se um fio, fino e longo, de plástico no implante para permitir a fácil recuperação do implante.

Sistemas de *liberação controlada* de fármacos também podem utilizar materiais não rígidos. As moléculas chamadas lipídeos são encontradas nas gorduras e participam das membranas de células vivas. Uma molécula de lipídeo tem estrutura semelhante à dos surfactantes, uma cabeça polar e uma cauda de hidrocarboneto apolar. Alguns lipídeos se agregam espontaneamente em água formando estruturas do tipo cristal líquido (Seção 15.13). Nessas estruturas, folhas formadas por fileiras de moléculas se alinham. As folhas podem ser forçadas a formar lipossomas (veja a Fig. 8.19), estruturas semelhantes às micelas, porém com uma camada dupla de moléculas, com as cabeças polares formando a superfície, muito semelhante a uma célula viva.

TABELA 8.5 Constantes de Henry de Gases em Água, em 20.°C

Gás	k_H (mol·L^{-1}·atm^{-1})
ar	$7,9 \times 10^{-4}$
argônio	$1,5 \times 10^{-3}$
dióxido de carbono	$2,3 \times 10^{-2}$
hélio	$3,7 \times 10^{-4}$
hidrogênio	$8,5 \times 10^{-4}$
neônio	$5,0 \times 10^{-4}$
nitrogênio	$7,0 \times 10^{-4}$
oxigênio	$1,3 \times 10^{-3}$

TESTE 8.6A Na altitude em que se encontra o Bear Lake, no Rocky Mountain National Park, nos Estados Unidos, 2.900 m, a pressão parcial do oxigênio é 0,14 atm. Qual é a solubilidade molar do oxigênio no Bear Lake em 20°C?

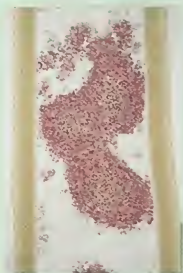
[*Resposta*: $1,8 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}]

TESTE 8.6B Use as informações da Tabela 8.5 para calcular o número de mols CO_2 que se dissolverá em água para formar 900. mL de solução, em 20.°C, se a pressão parcial de CO_2 é 1,00 atm.

A solubilidade de um gás é proporcional a sua pressão parcial, porque um aumento de pressão corresponde a um aumento na velocidade com a qual moléculas de gás se chocam com a superfície do solvente.

8.11 Temperatura e Solubilidade

A maior parte das substâncias dissolve mais depressa em temperaturas mais elevadas do que em temperaturas mais baixas. Porém, isso não significa necessariamente que elas são mais solúveis – isto é, que atingem uma concentração mais alta de soluto – em temperaturas mais altas. Em alguns casos, a solubilidade é mais baixa em temperaturas mais elevadas. Temos sempre que distinguir o efeito da temperatura na *velocidade* de um processo de seu efeito no resultado final.

A maior parte dos gases fica menos solúvel quando a temperatura aumenta. A baixa solubilidade de gases em água morna é responsável pelas pequenas bolhas que aparecem quando a

Este implante contém células vivas de marmota e foi colocado na coluna vertebral de um paciente por 17 semanas. Após remoção, as células estavam ainda vivas e liberavam o hormônio necessário para manter saudável o paciente.

Quando um fármaco está presente na solução em água onde os lipossomas estão sendo criados, parte da droga é encapsulada pelo lipossoma, que passa a ser um recipiente para o fármaco. Os lipossomas podem ser, então, injetadas no corpo, onde eles se prendem apenas a alguns tipos de células – células cancerosas, por exemplo. Uma dose menor, em comparação com a medicina oral ou intravenosa, é necessária e os efeitos colaterais são grandemente reduzidos.

Os *géis inteligentes* (veja o Quadro 15.1) estão sendo desenvolvidos para a liberação de fármacos em situações nas quais a dosagem deve ser modificada de acordo com as condições do organismo. Por exemplo, a quantidade de insulina que uma pessoa que não é diabética necessita é liberada pelo corpo de acordo com o nível de açúcar no sangue. Porém, uma pessoa diabética tem de tomar insulina em momentos específicos do dia e sempre na mesma quantidade. Se o nível de açúcar no sangue já estiver baixo, uma reação de hipoglicemia e, possivelmente, coma poderá acontecer. Um sistema de liberação de insulina que responda aos níveis de açúcar do sangue está sendo estudado. O sistema utiliza um gel inteligente que contém moléculas de insulina. Ele incorpora, em sua estrutura, moléculas de ácido fenil-borônico que atraem glicose (o açúcar do sangue). Se o nível de glicose está alto, mais e mais moléculas de glicose grudam no gel e o fazem inchar. Quando o nível de glicose aumenta acima de uma determinada concentração, o gel incha tanto que fica poroso e libera a insulina no sangue.

Esta seção lateral, através uma das duas camadas de uma membrana de lipossoma, mostra o alinhamento das moléculas longas, com as cabeças polares na direção da superfície da membrana.

COMO VOCÊ PODE CONTRIBUIR?

São necessárias pesquisa básica e aplicada para o desenvolvimento de sistemas de liberação de fármacos que sejam eficazes. A pesquisa fundamental dos processos de auto-agregação de moléculas pode vir a permitir, no futuro, soluções mais inovadoras. A pesquisa aplicada pode produzir benefícios mais imediatos. Por exemplo, o sistema ótimo de liberação de fármacos pode ser desenhado para cada fármaco específico. Portanto, será necessária muita pesquisa antes que novos sistemas de liberação de novos candidatos a fármaco possam ser produzidos. Tanto o tempo em que um sistema de liberação de fármacos pode permanecer ativo dentro do corpo como a estabilidade do sistema tem de ser aumentados.

Exercício Relacionado: 8.137

Leitura complementar: C. M. Henry, "Special delivery," *Chemical and Engineering News* (September 18, 2000), pp. 49-64. M. J. Lysaght and Aebischer, "Encapsulated cells as therapy," *Scientific American* (April 1999), pp. 76-82. N. Platé and I. L. Valuev, "Drug delivery by 'smart' polymer gels," *Science Spectra* (no. 22, 2000), pp.60-69.

água fria da torneira é deixada em um ambiente aquecido. As bolhas são formadas pelo ar dissolvido na água fria, que sai da solução quando a temperatura aumenta. A maior parte dos sólidos iônicos e moleculares é mais solúvel em água quente do que em água fria (Fig. 8.21). Usamos essa propriedade no laboratório para dissolver uma substância e fazer crescer cristais, deixando uma solução saturada esfriar lentamente. Porém, alguns sólidos, como o sulfato de lítio, são menos solúveis em temperaturas altas do que em temperaturas baixas. Um pequeno número de compostos tem comportamento misto. Por exemplo, a solubilidade do sulfato de sódio aumenta até 32°C mas decresce quando a temperatura aumenta acima desse valor, porque o sólido perde a água de hidratação.

A solubilidade da maior parte dos gases é menor em temperaturas mais altas. Os sólidos têm comportamento mais variado.

8.12 Entalpia de Solução

A variação da entalpia por mol de fórmula unitária quando uma substância se dissolve é chamada **entalpia de solução,** ΔH_{sol}. A variação de entalpia pode ser medida calorimetricamente a partir do calor libertado ou absorvido quando a substância se dissolve, em pressão constante. Entretanto, em soluções concentradas, as partículas de soluto interagem umas com as outras e esse processo afeta as entalpias. Para evitar essa complicação, os dados são geralmente listados como a **entalpia de solução limite**, isto é, a variação de entalpia que acompanha a formação de uma solução muito diluída (Tabela 8.6). Os dados mostram que alguns sólidos, como o cloreto

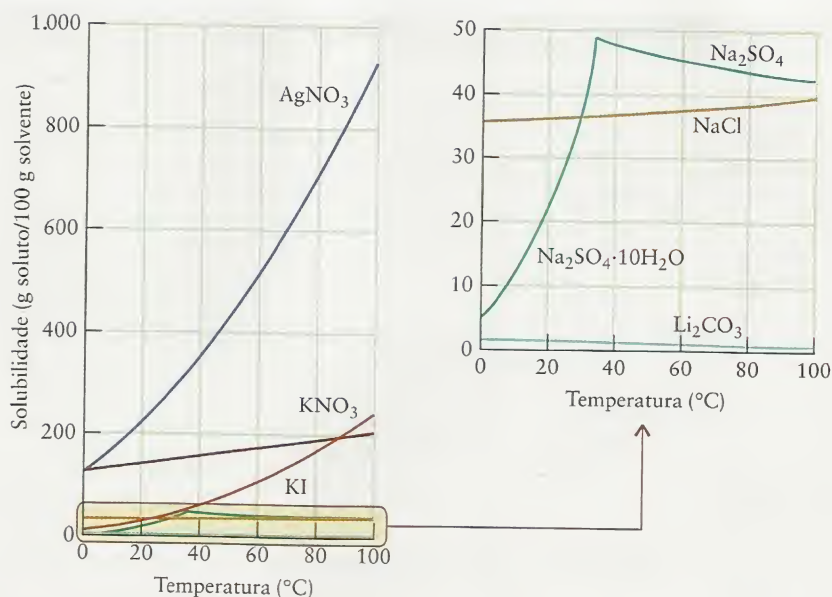



FIGURA 8.21 Variação, com a temperatura, das solubilidades de seis substâncias em água.

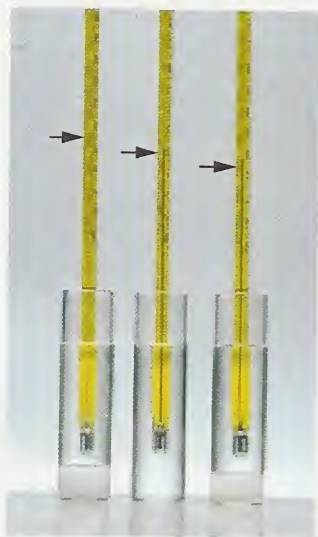



FIGURA 8.22 A dissolução exotérmica de cloreto de lítio (à esquerda) é evidenciada pela elevação da temperatura acima da temperatura original da água (ao centro). Em contraste, o nitrato de amônio (à direita) dissolve-se endotermicamente.

TABELA 8.6 Entalpias de Solução Limite, ΔH_{sol}, em 25°C, em quilojoules por mol*

	Ânion							
Cátion	fluoreto	cloreto	brometo	iodeto	hidróxido	carbonato	sulfato	nitrato
lítio	+4,9	−37,0	−48,8	−63,3	−23,6	−18,2	−2,7	−29,8
sódio	+1,9	+3,9	−0,6	−7,5	−44,5	−26,7	+20,4	−2,4
potássio	−17,7	+17,2	+19,9	+20,3	−57,1	−30,9	+34,9	+23,8
amônio	−1,2	+14,8	+16,0	+13,7	—	—	+25,7	+6,6
prata	−22,5	+65,5	+84,4	+112,2	—	+41,8	+22,6	+17,8
magnésio	−12,6	−160,0	−185,6	−213,2	+2,3	−25,3	−90,9	−91,2
cálcio	+11,5	−81,3	−103,1	−119,7	−16,7	−13,1	−19,2	−18,0
alumínio	−27	−329	−368	−385	—	—	—	−350

*O valor do iodeto de prata, por exemplo, é o dado encontrado onde a linha "prata" cruza a coluna "iodeto".

de lítio, se dissolvem exotermicamente, ou seja, com liberação de calor (Fig. 8.22). Outros, como o nitrato de amônio, dissolvem-se endotermicamente.

Para entender os valores da Tabela 8.6, podemos pensar na dissolução como um processo em duas etapas (Fig. 8.23). Na primeira etapa hipotética, imaginamos que os íons se separam do sólido para formar um gás de íons. A variação de entalpia que acompanha esta etapa, altamente endotérmica, é a entalpia de rede ou entalpia reticular, ΔH_L, do sólido que foi introduzida na Seção 6.20 (veja na Tabela 6.6 os valores numéricos). A entalpia reticular do cloreto de sódio (787 $kJ \cdot mol^{-1}$), por exemplo, é a variação de entalpia molar do processo

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$$

Vimos na Seção 6.20 que compostos formados por íons pequenos, com muita carga (como Mg^{2+} e O^{2-}) ligam-se fortemente e que muita energia é necessária para quebrar a rede. Esses compostos têm entalpias reticulares altas. Compostos formados por íons grandes com carga baixa, como o iodeto de potássio, têm forças atrativas fracas e, correspondentemente, entalpias reticulares baixas.

Na segunda etapa hipotética, imaginamos que os íons gasosos mergulham em água e formam a solução final. A entalpia molar desta etapa é chamada de **entalpia de hidratação,** ΔH_{hid}, do composto (Tabela 8.7). As entalpias de hidratação são grandes e comparáveis às entalpias reticulares dos compostos. No caso do cloreto de sódio, por exemplo, a entalpia de hidratação, isto é, a variação de entalpia do processo

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Outras informações sobre o papel da hidratação dos íons na determinação da entalpia de solução pode ser encontrada no *site* deste livro.

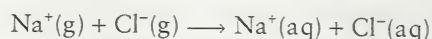
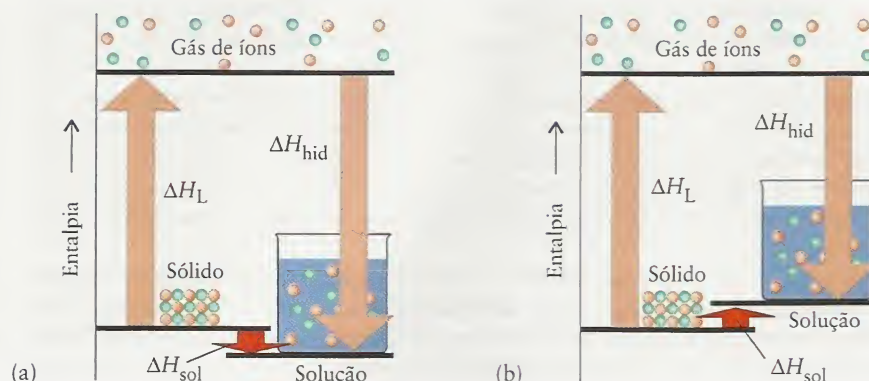



FIGURA 8.23 A entalpia de solução, ΔH_{sol}, é a soma da variação de entalpia necessária para separar as moléculas ou íons do soluto, a entalpia reticular, ΔH_L (etapa 1 da Fig. 8.16), e a entalpia que acompanha a hidratação, ΔH_{hid} (etapas 2 e 3 da Fig. 8.16). O resultado é um equilíbrio fino: (a) em alguns casos, ele é exotérmico; (b) em outros, ele é endotérmico. No caso de solutos gasosos, a entalpia reticular é zero porque as moléculas já estão separadas.

TABELA 8.7 Entalpias de Hidratação, ΔH_{hid}, em 25°C, de Alguns Halogenetos, em quilojoules por mol*

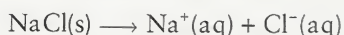
Cátion	Ânion			
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
H^+	−1613	−1470	−1439	−1426
Li^+	−1041	−898	−867	−854
Na^+	−927	−784	−753	−740
K^+	−844	−701	−670	−657
Ag^+	−993	−850	−819	−806
Ca^{2+}	—	−2337	—	—

*O dado em que a linha Na^+ cruza a coluna Cl^-, por exemplo, é a variação de entalpia, −784 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, do processo. Esses valores só se aplicam quando a solução está muito diluída.

é −784 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. Essa energia é suficiente para que 1g de NaCl (como um gás de Na^+ e Cl^-) eleve a temperatura de 100 ml de água até cerca de 50°C. A hidratação dos compostos iônicos é sempre exotérmica, por causa da formação de interações atrativas íon-dipolo entre as moléculas de água e os íons. Ela também é exotérmica para moléculas que podem formar ligações hidrogênio com a água, como a sacarose, a glicose, a acetona e o etanol.

Vamos, agora, reunir as duas etapas do processo de dissolução e calcular a mudança de energia total:

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_L + \Delta H_{hid}$$

Quando incluimos os valores, a entalpia limite de solução do cloreto de sódio, isto é, a variação de entalpia do processo

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

é

$$\Delta H_{sol} = \underset{\text{Entalpia de retículo}}{787\ kJ{\cdot}mol^{-1}} - \underset{\text{Entalpia de hidratação}}{784\ kJ{\cdot}mol^{-1}} = \underset{\text{Entalpia de solução}}{+3\ kJ{\cdot}mol^{-1}}$$

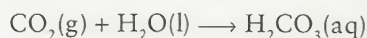
Como a entalpia de solução é positiva, existe um fluxo líquido de energia, na forma de calor, quando o sólido se dissolve (Fig. 8.23b). A dissolução do cloreto de sódio é, portanto, endotérmica, mas só até o limite de 3 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. Como este exemplo mostra, a mudança total de entalpia depende de um equilíbrio muito delicado entre a entalpia reticular e a entalpia de hidratação.

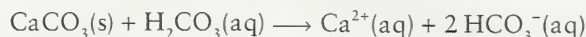
Carga alta e raio pequeno contribuem para as entalpias de hidratação elevadas. Porém, as mesmas características também contribuem para as entalpias reticulares altas. É, então, muito difícil fazer predições seguras sobre a solubilidade com base na carga e no raio do íon. O melhor que podemos fazer é usar essas características para racionalizar o que é observado. Com essa limitação em mente, podemos começar a entender o comportamento de algumas substâncias comuns e as propriedades de alguns minerais. Os nitratos, por exemplo, têm

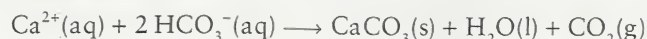
ânions grandes com carga um e, conseqüentemente, baixas entalpias reticulares. As entalpias de hidratação, entretanto, são bastante grandes, porque a água pode formar ligações hidrogênio com os ânions nitrato. Como resultado, eles raramente são achados em depósitos minerais porque são solúveis na água do solo e a água que escorre pelo terreno carrega as substâncias solúveis. Os íons carbonato têm aproximadamente o mesmo tamanho dos íons nitrato, mas têm carga dois. Como resultado, eles têm, comumente, entalpias reticulares maiores, e é muito mais difícil retirá-los de sólidos como a pedra calcária (carbonato de cálcio). Os hidrogenocarbonatos (bicarbonato, HCO_3^-) têm carga um e são mais solúveis do que os carbonatos.

Embora escrevamos a reação como levando à formação de H_2CO_3, a reação é um equilíbrio que favorece os reagentes. Como resultado, uma proporção alta do dióxido de carbono dissolvido permanece sem reagir.

A diferença de solubilidade entre os carbonatos e hidrogenocarbonatos é responsável pelo comportamento da "água dura", isto é, da água que contém sais de cálcio e magnésio dissolvidos. A água dura é originada da água da chuva que dissolve dióxido de carbono do ar e forma uma solução muito diluída de ácido carbônico:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_3(aq)$$

Quando a água escorre pelo solo, o ácido carbônico reage com o carbonato de cálcio da pedra calcária ou giz e forma o hidrogenocarbonato, mais solúvel:

$$CaCO_3(s) + H_2CO_3(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq)$$

Essas duas reações se invertem quando a água que contém $Ca(HCO_3)_2$ é aquecida em uma chaleira ou caldeira:

$$Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

O dióxido de carbono é liberado e o carbonato de cálcio forma um depósito duro chamado de *escama*.

As entalpias de solução em soluções diluídas podem ser expressas como a soma da entalpia reticular e da entalpia de hidratação do composto.

8.13 Energia Livre de Solução

Lembre-se que ΔG é uma medida da variação total de entropia: sob temperatura e pressão constantes, ΔS é a variação de entropia do sistema e $-\Delta H/T$ é a variação de entropia da vizinhança (Seção 7.12).

Entalpias de solução negativas indicam que energia é liberada, na forma de calor, quando uma substância se dissolve. Entretanto, para decidir se a dissolução é espontânea, em temperatura e pressão constantes, é necessário analisar a variação de energia livre, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, e não somente a entalpia. Em outras palavras, é preciso levar em conta, também, as variações de entropia do sistema.

A desordem normalmente aumenta quando um sólido ordenado se dissolve (Fig. 8.24). Portanto, podemos esperar, na maior parte dos casos, que a entropia do sistema aumente quando uma solução se forma. Como $T\Delta S$ é positivo, o aumento de desordem dá uma contribuição negativa para ΔG. Se ΔH também é negativo, podemos confiar que ΔG seja negativo. Pode-se esperar, então, que a maioria das substâncias com entalpias de solução negativas seja solúvel (Fig. 8.25).

Em alguns casos, a entropia do sistema diminui no processo de dissolução porque as moléculas de solvente formam estruturas semelhantes a gaiolas em torno do soluto. Como resul-

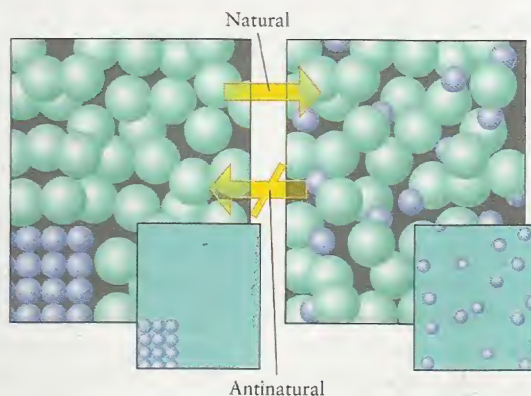



FIGURA 8.24 A dissolução de um sólido é usualmente acompanhada pelo aumento da desordem. Entretanto, para verificarmos se a dissolução é espontânea, a variação da entropia da vizinhança tem de ser também considerada. As expansões mostram as partículas de soluto, apenas.

tado, ΔS é negativo e o termo $-T\Delta S$ dá uma contribuição positiva para ΔG. Mesmo se energia é liberada para a vizinhança, o conseqüente aumento de entropia pode não ser suficiente para superar a diminuição de entropia de solução. Então, ΔG é positivo e a substância não se dissolve. Por essa razão, alguns hidrocarbonetos, como o heptano, são insolúveis em água, embora tenham entalpias de solução ligeiramente negativas.

O aumento de entropia do sistema é responsável pela solubilidade de substâncias que se dissolvem endotermicamente. Se a dissolução é espontânea ou não, depende do balanço entre a variação de entropia do sistema e da vizinhança. Uma substância com entalpia de solução fortemente positiva é provavelmente insolúvel, porque a entropia da vizinhança diminui tanto que a dissolução corresponde a uma diminuição total da desordem.

Como ΔG da dissolução de um soluto depende da concentração do soluto, mesmo se ΔG é negativo em concentrações baixas, ele pode tornar-se positivo em concentrações altas (Fig. 8.25). Um soluto dissolve-se espontaneamente somente até $\Delta G = 0$.

A dissolução depende do balanço entre a variação de entropia da solução e a variação de entropia da vizinhança.

Energia livre, G ⟶
Precipita-se
Dissolve-se
Concentração de soluto ⟶

FIGURA 8.25 Em concentrações baixas de soluto, a dissolução é acompanhada por uma diminuição da energia livre do sistema; logo, ela é espontânea. Em concentrações elevadas, a dissolução é acompanhada pelo aumento da energia livre; logo, o processo inverso, a precipitação, é espontâneo. A concentração de uma solução saturada corresponde ao estado de energia livre mais baixo na temperatura do experimento.

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Algumas propriedades das soluções são essenciais para a vida. Por exemplo, a *osmose*, isto é, a tendência de um solvente de fluir através de uma membrana para uma solução, promove o fluxo de nutrientes através das paredes das células vivas. Quando os químicos começaram a estudar quantitativamente as propriedades de soluções, eles encontraram um fato muito peculiar: algumas propriedades, inclusive a osmose, dependem somente das quantidades relativas de soluto e solvente. Elas são independentes da identidade química do soluto. Propriedades que dependem da razão entre o número de moléculas de soluto e de solvente, e não da identidade química do soluto, são chamadas de **propriedades coligativas**. As quatro propriedades coligativas mais importantes são o abaixamento da pressão de vapor do solvente, o aumento do ponto de ebulição do solvente, o abaixamento do ponto de congelamento do solvente e a osmose. Todas as quatro propriedades envolvem o equilíbrio entre duas fases de um solvente ou (no caso da osmose) entre duas soluções de diferentes concentrações.

O significado da palavra coligativa é "dependendo da coleção".

8.14 Molalidade

Como as propriedades coligativas dependem da razão dos números de moléculas de soluto e solvente, as duas medidas de concentração úteis para seu estudo são a fração molar e a molalidade. Vimos a *fração molar*, x, na Seção 4.11, onde a definimos como sendo a razão entre o número de mols de uma espécie e do número total de mols de todas as espécies presentes em uma mistura. A **molalidade** de um soluto é a quantidade de soluto (em mols) de uma solução dividida pela massa do solvente (em quilogramas):

$$\text{Molalidade do soluto} = \frac{\text{quantidade do soluto (mol)}}{\text{massa do solvente (kg)}} \qquad (6)^*$$

As unidades de molalidade são mols de soluto por quilograma de solvente ($mol \cdot kg^{-1}$). Essas unidades são geralmente representadas por m (por exemplo, uma solução 1 m $NiSO_4(aq)$). Lê-se "molal". Note a ênfase no solvente, na definição. Portanto, para preparar uma solução 1 m $NiSO_4(aq)$, dissolve-se 1 mol $NiSO_4$ em 1 kg de água (Fig. 8.26).

EXEMPLO 8.4 Amostra de exercício: cálculo da molalidade de um soluto

Qual é a molalidade de uma solução preparada por dissolução de 10,5 g de cloreto de sódio em 250. g de água?

SOLUÇÃO Converta a massa de cloreto de sódio em mols NaCl (dividindo a massa pela massa molar) e divida essa quantidade pela massa de água em quilogramas:

$$\text{Molalidade de NaCl} = \frac{(10{,}5\text{ g})/(58{,}44\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})}{0{,}250\text{ kg}} = 0{,}719\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Registramos essa solução como sendo 0,719 m NaCl(aq).

FIGURA 8.26 Etapas necessárias para preparar uma solução de uma dada molalidade. Primeiramente (à esquerda), as massas necessárias de soluto e solvente são medidas. Depois (à direita), o soluto é dissolvido no solvente. Compare este procedimento com o sugerido para preparar uma solução de uma dada molaridade (veja a Fig. G.8).

TESTE 8.7A Calcule a molalidade de $ZnCl_2$ em uma solução preparada por dissolução de 4,11 g $ZnCl_2$ em 150 g de água.

[*Resposta*: 0,201 mol·kg^{-1}]

TESTE 8.7B Calcule a molalidade de $KClO_3$ em uma solução preparada pela dissolução de 7,36 g $KClO_3$ em 200 g de água.

Como descrito na Caixa de Ferramentas 8.1, quando queremos enfatizar o número relativo de moléculas dos componentes de uma mistura usamos molalidade ou fração molar para expressar as concentrações.

EXEMPLO 8.5 Amostra de exercício: Cálculo da molalidade a partir da fração molar

Qual é a molalidade do benzeno, C_6H_6, dissolvido em tolueno, $C_6H_5CH_3$, em uma solução em que a fração molar do benzeno é 0,150?

SOLUÇÃO Use o procedimento 2 da Caixa de Ferramentas 8.1:

Etapa 1 Use $x_{\text{benzeno}} = 0{,}150$ para encontrar as quantidades de moléculas de benzeno e de tolueno em 1 mol de moléculas de solução.

$$n_{\text{benzeno}} = 0{,}150 \text{ mol}$$
$$n_{\text{tolueno}} = 1 - 0{,}150 \text{ mol} = 0{,}850 \text{ mol}$$

Converta a quantidade de tolueno (massa molar 92,13 g·mol^{-1}) em massa em quilogramas.

$$\text{Massa de tolueno (kg)} = (0{,}850 \text{ mol}) \times \left(\frac{92{,}13 \text{ g}}{1 \text{ mol}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}}\right) = 0{,}850 \times 92{,}13 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

Etapa 2 Divida a quantidade de moléculas de benzeno pela massa de solvente em quilogramas e encontre a molalidade.

$$\text{Molalidade de } C_6H_6 = \frac{0{,}150 \text{ mol}}{0{,}850 \times 92{,}13 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 1{,}92 \text{ mol·kg}^{-1}$$

TESTE 8.8A Calcule a molalidade do tolueno dissolvido em benzeno, em uma solução em que a fração molar do tolueno é 0,150. A massa molar do benzeno é 78,11 g·mol^{-1}.

[*Resposta*: 2,26 mol·kg^{-1}]

TESTE 8.8B Calcule a molalidade do metanol em uma solução em água, sabendo que a fração molar do metanol é 0,250.

EXEMPLO 8.6 Amostra de exercício: Converter molaridade em molalidade

Encontre a molalidade da sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, em uma solução 1,06 M $C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$, cuja densidade é 1,14 g·mL^{-1}.

SOLUÇÃO Use o procedimento 4 da Caixa de Ferramentas 8.1:

Etapa 1 Calcule a massa total de exatamente 1 L da solução.

$$m_{\text{solução}} = (1{,}14 \text{ g·mL}^{-1}) \times (1 \times 10^3 \text{ mL}) = 1{,}14 \times 10^3 \text{ g}$$

Etapa 2 Encontre a massa de sacarose em 1L de solução 1,06 M, que contém 1,06 mol de moléculas de sacarose (342,3 g·mol^{-1}).

$$m_{\text{sacarose}} = (1{,}06 \text{ mol}) \times (342{,}3 \text{ g·mol}^{-1}) = 363 \text{ g}$$

Etapa 3 Encontre a massa de água presente em 1,00 L de solução.

$$m_{\text{água}} = 1{,}14 \times 10^3 - 363\text{ g} = 7{,}8 \times 10^2\text{ g, ou } 0{,}78\text{ kg}$$

Etapa 4 Divida a quantidade de moléculas de sacarose pela massa do solvente em quilogramas para obter a molalidade.

$$\text{Molalidade de } C_{12}H_{22}O_{11} = \frac{1{,}06\text{ mol}}{0{,}78\text{ kg}} = 1{,}4\text{ mol·kg}^{-1}$$

CAIXA DE FERRAMENTAS 8.1

COMO USAR A MOLALIDADE

BASE CONCEITUAL

A molalidade de um soluto é a concentração de soluto em moles por quilograma de solvente. A fração molar de uma espécie é o número de moles de uma espécie expressa como a fração do número total de moles de íons e moléculas na solução. Essas quantidades são calculadas a partir de medições obtidas antes da mistura. A molaridade de um soluto é a quantidade de soluto por litro de solução. Ela é calculada pela medida da massa de soluto antes da mistura e o volume da solução *depois* da mistura.

PROCEDIMENTO

1. **Cálculo da massa do soluto em uma determinada massa de solvente a partir da molalidade**

Etapa 1 Calcule a quantidade de moléculas de soluto presentes em uma dada massa de solvente, rearranjando a equação que define a molalidade (Eq. 6) para

$$\overbrace{\text{Quantidade de soluto}}^{\text{mol}} = \overbrace{\text{molalidade}}^{\text{mol·kg}^{-1}} \times \overbrace{\text{massa do solvente}}^{\text{kg}}$$

Etapa 2 Use a massa molar do soluto para encontrar a massa do soluto a partir da sua quantidade:

$$\overbrace{\text{Massa do soluto}}^{\text{g}} = \overbrace{\text{quantidade de soluto}}^{\text{mol}} \times \overbrace{\text{massa molar}}^{\text{g· mol}^{-1}}$$

2. **Cálculo da molalidade a partir da fração molar**

A fração molar, x_{soluto}, nos diz que a quantidade de moléculas de soluto em uma amostra que contém o total de 1 mol de moléculas é $n_{\text{soluto}} = x_{\text{soluto}}$ mol. Na presença de um só soluto, a quantidade de moléculas de solvente é $(1 - x_{\text{soluto}})$ mol. Converta a quantidade de moléculas de solvente em massa, em quilogramas, e obtenha a razão entre a quantidade de moléculas de soluto e a massa do solvente em quilogramas.

Etapa 1 Use a massa molar, M, do solvente para converter a quantidade de moléculas de solvente, $(1 - x_{\text{soluto}})$ mol, em massa de solvente, em gramas, e depois converta gramas em quilogramas:

$$\overbrace{m_{\text{solvente}}}^{\text{kg}} = \overbrace{(1 - x_{\text{soluto}})}^{\text{mol}} \times \overbrace{M}^{\text{g·mol}^{-1}} \times \frac{1\text{ kg}}{10^3\text{ g}}$$

Etapa 2 Calcule a molalidade do soluto dividindo a quantidade de moléculas do soluto pela massa de solvente (m_{solvente}, em quilogramas) a partir da etapa 1:

$$\text{Molalidade} = \frac{\overbrace{n_{\text{soluto}}}^{\text{mol}}}{\underbrace{m_{\text{solvente}}}_{\text{kg}}}$$

O exemplo 8.5 mostra como usar este procedimento.

3. **Cálculo da fração molar a partir da molalidade**

Imagine uma solução contendo exatamente 1 kg de solvente.

Etapa 1 Converta a massa de solvente em quantidade de moléculas de solvente (n_{solvente}, em mols) usando a massa molar, M, do solvente:

$$n_{\text{solvente}} = \frac{1\text{ kg}}{M} = \frac{10^3\text{ g}}{M}$$

Já sabemos qual é a quantidade de moléculas de soluto, n_{soluto}, na solução (da molalidade).

$$n_{\text{soluto}} = \text{molalidade} \times (1\text{ kg})$$

Etapa 2 Calcule as frações molares a partir das quantidades de moléculas de soluto e de solvente:

$$x_{\text{soluto}} = \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{soluto}} + n_{\text{solvente}}}$$

4. **Cálculo da molalidade a partir da molaridade**

Para encontrar a massa de solvente em uma solução de determinada molaridade, encontre a quantidade de soluto em 1 L a partir da molaridade e converta essa quantidade em massa. Substraia a massa do soluto da massa total da solução. Para encontrar a massa total da solução, é necessário conhecer o volume e a densidade da solução que devem ser dados ou medidos.

Etapa 1 Calcule a massa total de exatamente 1 L de solução usando a densidade da solução.

Etapa 2 Use a molaridade para calcular a massa do soluto em 1 L de solução

Etapa 3 Subtraia a massa de soluto a partir da massa total para encontrar a massa do solvente em 1 L de solução e converter a massa do solvente em quilogramas.

Etapa 4 A quantidade de soluto presente em 1 L de solução é numericamente igual à molaridade. Divida a quantidade de soluto (em mols) pela massa do solvente em quilogramas para obter a molalidade.

Veja o Exemplo 8.6.

P_{puro}

Pressão de vapor, P

0 0,25 0,5 0,75 1,0

Fração molar do solvente, x_A

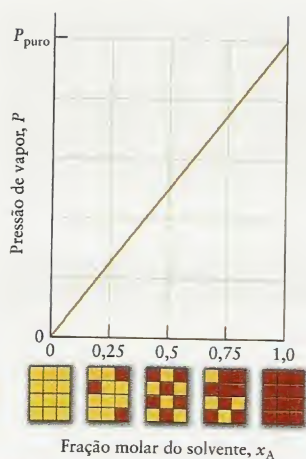



FIGURA 8.27 A lei de Raoult prediz que a pressão de vapor de um solvente em uma solução deve ser proporcional à fração molar das moléculas de solvente. O eixo horizontal mostra a fração molar das moléculas vermelhas da substância A no soluto puro e em três soluções diferentes, e do solvente puro, representados abaixo do gráfico. A pressão de vapor da substância A pura é dada por P_{puro}.

TESTE 8.9A O ácido de bateria é 4,27 M H_2SO_4(aq) e tem densidade 1,25 g·cm^{-3}. Qual é a molalidade do ácido sulfúrico, H_2SO_4, na solução?

[*Resposta*: 5,14 *m* de H_2SO_4(aq)]

TESTE 8.9B A densidade de 1,83 M NaCl(aq) é 1,07 g·cm^{-3}. Qual é a molalidade de NaCl em solução?

A molalidade de um soluto em uma solução é a quantidade (em mols) de soluto divididos pela massa (em quilogramas) do solvente usado para preparar a solução.

8.15 Abaixamento da Pressão de Vapor

O cientista francês François-Marie Raoult, que passou grande parte da vida medindo pressões de vapor, descobriu que *a pressão de vapor de um solvente é proporcional a sua fração molar em uma solução*. Esta declaração, chamada de **lei de Raoult**, é normalmente escrita

$$P = x_{solvente}P_{puro} \qquad (7)^*$$

em que P_{puro} é a pressão de vapor do solvente puro, $x_{solvente}$ é a fração molar do solvente e P é a pressão de vapor do solvente na solução (Fig. 8.27). De acordo com essa equação, em qualquer temperatura, a pressão de vapor do solvente é diretamente proporcional à fração molar de moléculas do solvente na solução. Por exemplo, se somente 9 em cada 10 moléculas de uma solução são moléculas de solvente, então, a pressão de vapor do solvente é só nove décimos da pressão de vapor do solvente puro.

EXEMPLO 8.7 Uso da lei de Raoult

Calcule a pressão de vapor de água, em 20.°C, em uma solução preparada pela dissolução de 10,00 g do não-eletrólito sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, em 100,0 g de água.

ESTRATÉGIA Espere uma pressão de vapor mais baixa na presença do soluto. É preciso determinar a fração molar do solvente (água) na solução e aplicar a lei de Raoult. Para calcular a fração molar, converta massas em quantidade de mols e divida a quantidade de mols de solvente pelo número total de mols. Para usar a lei de Raoult, precisamos saber qual é a pressão de vapor do solvente puro (Tabela 8.2 ou 8.3).

SOLUÇÃO A massa molar da sacarose é 342,3 g·mol^{-1} e, a da água, 18,02 g·mol^{-1}. Portanto, o número de mols de cada espécie é

$$\text{Quantidade de } C_{12}H_{22}O_{11} = \frac{10{,}00\text{ g}}{342{,}3\text{ g·mol}^{-1}} = \frac{10{,}00}{342{,}3}\text{mol}$$

$$\text{Quantidade de } H_2O = \frac{100{,}0\text{ g}}{18{,}02\text{ g·mol}^{-1}} = \frac{100{,}0}{18{,}02}\text{mol}$$

A fração molar da água é

$$x_{água} = \frac{100{,}0/18{,}02\text{ mol}}{(10{,}00/342{,}3 + 100{,}0/18{,}02)\text{ mol}} = 0{,}995$$

Como P_{puro} = 17,54 Torr (Tabela 8.3), a pressão de vapor da água na solução é

$$P_{água} = \frac{100{,}0/18{,}02}{10{,}00/342{,}3 + 100{,}0/18{,}02} \times (17{,}54\text{ Torr}) = 17{,}45\text{ Torr}$$

TESTE 8.10A Calcule a pressão de vapor da água, em 90.°C, em uma solução preparada pela dissolução de 5,00 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 100. g de água. A pressão de vapor da água pura, em 90.°C, é 524 Torr.

[*Resposta*: 521 Torr]

TESTE 8.10B Calcule a pressão de vapor do etanol em quilopascals (kPa), em 19°C, para uma solução preparada pela dissolução de 2,00 g de cinamaldeído, C_9H_8O, em 50,0 g de etanol, C_2H_5OH. A pressão de vapor do etanol puro nessa temperatura é 5,3 kPa.

O abaixamento da pressão de vapor de um solvente, devido à presença do soluto, tem base termodinâmica. Vimos, na Seção 8.2, especificamente na Eq. 1, que, no equilíbrio e na ausência de solutos, a energia livre molar do vapor é igual à do solvente líquido puro. Agora, precisamos pensar como a presença de um soluto afeta as energias livres molares do solvente e do vapor. No momento, levaremos em consideração somente solutos não-voláteis, que não participam da fase vapor e limitaremos nossas considerações às soluções ideais.

Uma solução hipotética que obedece exatamente à lei de Raoult em todas as concentrações é chamada de **solução ideal.** Em uma solução ideal, as interações entre as moléculas de soluto e de solvente são iguais às interações entre as moléculas de solvente e entre as moléculas de soluto. Conseqüentemente, as moléculas de soluto se misturam livremente com as moléculas de solvente. Em outras palavras, em uma solução ideal, a entalpia de solução é zero. Os solutos que formam soluções quase ideais são, freqüentemente, muito semelhantes, em composição e estrutura, às moléculas de solvente. Por exemplo, o metil-benzeno (tolueno) forma soluções quase ideais com o benzeno.

Até mesmo em uma solução ideal, porém, o soluto aumenta a entropia da fase líquida: já não podemos estar seguros de que uma molécula da solução escolhida ao acaso seja uma molécula de solvente. Como a entropia da fase líquida é aumentada pelo soluto mas a entalpia permanece inalterada, ocorre, no todo, diminuição da energia livre molar do solvente.

Lembre que $G = H - TS$. Assim, se S aumenta, então G diminui.

Vejamos, agora, o vapor. No equilíbrio, a energia livre do vapor tem de ser igual à do solvente. Como a energia livre do solvente diminuiu, para que as duas fases permaneçam em equilíbrio a energia livre do vapor tem de diminuir também. Como a energia livre de um gás depende da pressão (Eq. 2 e Fig. 8.3), segue-se que a pressão de vapor também deve diminuir. Em outras palavras, *a pressão de vapor do solvente é mais baixa na presença do soluto* (Fig. 8.28).

As soluções reais não obedecem à lei de Raoult em todas as concentrações, mas quanto mais baixa a concentração de soluto, mais elas se assemelham às soluções ideais. A lei de Raoult é mais um exemplo de uma lei limite (Seção 4.7), que, neste caso, torna-se cada vez mais válida à medida que a concentração do soluto se aproxima de zero. Uma solução que não obedece à lei de Raoult em uma determinada concentração de soluto é chamada de **solução não-ideal.** As soluções reais são aproximadamente ideais em concentrações de soluto próximas de 10^{-1} M em soluções de não-eletrólitos e de 10^{-2} M em soluções de eletrólito. O problema com as soluções de eletrólitos é que as interações entre os íons acontecem em grandes distâncias e, conseqüentemente, têm um efeito pronunciado. A menos que seja mencionada, todas as soluções que usaremos são ideais.

Soluções de eletrólitos e não-eletrólitos foram vistas na Seção I.

FIGURA 8.28 A pressão de vapor de um solvente é abaixada por um soluto não-volátil. O tubo do barômetro da esquerda tem um volume pequeno de água pura que flutua no mercúrio. O da direita tem um volume pequeno de 10 m NaCl(aq) e uma pressão de vapor mais baixa. Note que a coluna da direita está menos comprimida pelo vapor acima do mercúrio do que a da esquerda, mostrando que a pressão de vapor é mais baixa quando o soluto está presente.

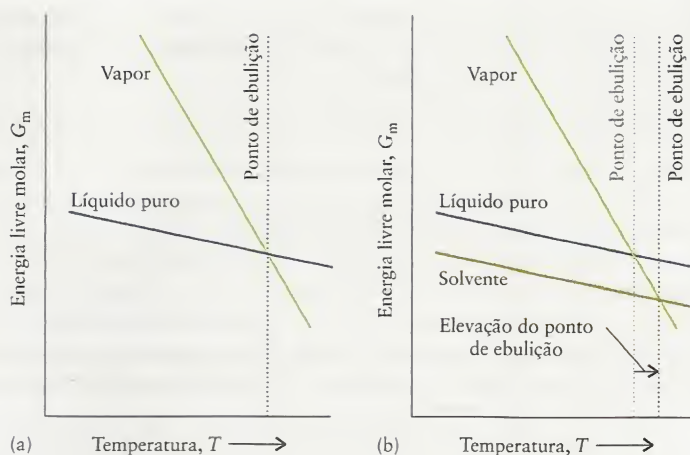
A pressão de vapor de um solvente diminui na presença de um soluto não-volátil. Nas soluções ideais, a pressão de vapor do solvente é proporcional à fração molar do solvente.

8.16 Elevação do Ponto de Ebulição e Abaixamento do Ponto de Congelamento

Quando a presença de um soluto não-volátil em uma solução (como o açúcar no melado) abaixa a pressão de vapor do solvente, o ponto de ebulição do solvente aumenta. Este aumento é chamado de **elevação do ponto de ebulição.** A elevação do ponto de ebulição tem a mesma origem do abaixamento da pressão de vapor e também é devida ao efeito do soluto na entropia do solvente.

A Figura 8.29a mostra como as energias livres molares padrão das fases líquida e vapor de um solvente puro variam com temperatura. Acima do ponto de ebulição, em que a energia livre da fase vapor é mais baixa do que a da fase líquida, o vapor é a fase mais estável. Já vimos que a presença de um soluto na fase líquida do solvente aumenta a entropia do soluto e, portanto, abaixa a energia livre. A Figura 8.29b mostra que as linhas que representam as energias livres da solução líquida e do vapor cruzam-se em uma temperatura mais alta que no caso do solvente puro e, assim, o ponto de ebulição é mais alto na presença do soluto. O aumento é normalmente muito pequeno e tem pouca importância prática. Uma solução de sacarose 0,1 m em água, por exemplo, ferve em 100,05°C.

De maior importância prática é o **abaixamento do ponto de congelamento**, a diminuição do ponto de congelamento do solvente provocado por um soluto. Por exemplo, a água do mar congela 1°C abaixo da água pura, aproximadamente. As pessoas que vivem em regiões em que o inverno é frio utilizam o abaixamento do ponto de congelamento quando espalham sal nas rodovias e calçadas para fundir o gelo. No laboratório, os químicos usam esse efeito para avaliar o grau de pureza de um composto sólido: se o composto estiver impuro, seu ponto de fusão é mais baixo do que o valor considerado na literatura.

FIGURA 8.29 (a) A energia livre molar de um líquido e seu vapor decrescem com o aumento da temperatura, mas a do vapor decresce mais rapidamente. O vapor é a fase mais estável em temperaturas mais altas do que o ponto de interseção das duas linhas (o ponto de ebulição). (b) Quando um soluto não-volátil está presente, a energia livre molar do solvente é abaixada (um efeito da entropia), mas a do vapor permanece inalterada. O ponto de interseção das duas linhas move-se para uma temperatura ligeiramente mais alta.

A Figura 8.30a mostra a variação com a temperatura das energias livres molares padrão das fases líquida e sólida de um solvente puro. A fase sólida é a mais estável abaixo do ponto de congelamento, porque nela a energia livre é mais baixa do que na fase líquida. Como vimos anteriormente, a presença de um soluto na fase líquida do solvente aumenta a entropia do solvente e, conseqüentemente, abaixa a energia livre (Fig. 8.30b) sem afetar a energia livre da sua fase sólida (porque o soluto é insolúvel no solvente sólido). As linhas que representam as energias livres molares das fases líquida e sólida do solvente cruzam-se em uma temperatura mais baixa do que no solvente puro e, assim, o ponto de congelamento é mais baixo na presença do soluto.

Verifica-se, empiricamente, e pode ser justificado termodinamicamente, que o abaixamento do ponto de congelamento de uma solução ideal é proporcional à molalidade do soluto. Para uma solução de não-eletrólito,

$$\text{Abaixamento do ponto de congelamento} = k_c \times \text{molalidade} \tag{8}$$

A constante k_c é chamada de **constante do ponto de congelamento** do solvente. Ela é diferente para cada solvente e deve ser determinada experimentalmente (Tabela 8.8). O efeito é muito pequeno. Para uma solução 0,1 *m* $C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$ (sacarose), por exemplo, é

$$\text{Abaixamento do ponto de congelamento} = (1{,}86\ \text{K·kg·mol}^{-1}) \times (0{,}1\ \text{mol·kg}^{-1}) = 0{,}2\ \text{K}$$

Conseqüentemente, a água na solução congela em −0,2°C. Uma expressão semelhante (elevação do ponto de ebulição = k_{eb} × molalidade) é usada para relacionar a elevação do ponto de ebulição à molalidade do soluto.

TESTE 8.11A Use os dados da Tabela 8.8 para determinar em que temperatura congela uma solução 0,20 mol·kg^{-1} do analgésico codeína, $C_{18}H_{21}NO_3$, em benzeno.

[*Resposta*: 4,5°C]

TESTE 8.11B Use os dados da Tabela 8.8 para determinar em que temperatura congela uma solução 0,050 mol·kg^{-1} do inseticida malation, $C_{10}H_{19}PS_2$, em cânfora.

FIGURA 8.30 (a) A energia livre molar de um sólido e de sua fase líquida diminuem quando a temperatura cresce, mas a do líquido diminui um pouco mais abruptamente. O líquido é a fase estável em temperaturas mais altas do que o ponto de interseção das duas linhas. (b) Quando um soluto está presente, a energia livre molar do solvente é abaixada (um efeito de entropia), mas a do sólido se mantém inalterada. O ponto de interseção das linhas move-se para uma temperatura mais baixa.

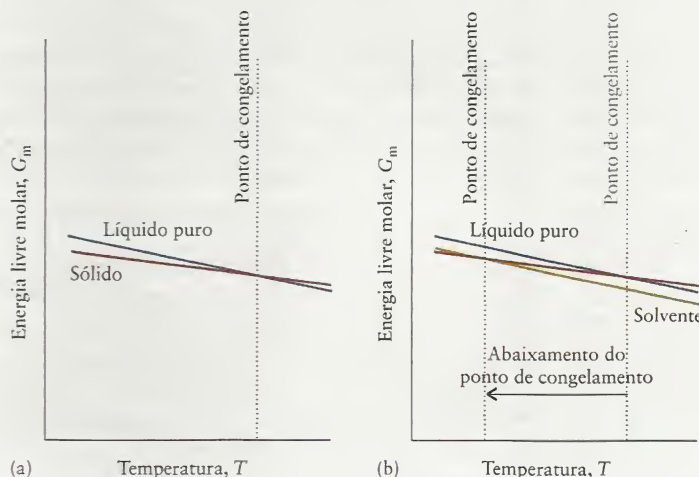



TABELA 8.8 Constantes de Ponto de Ebulição e Ponto de Congelamento

Solvente	Ponto de congelamento	k_c ($K \cdot kg \cdot mol^{-1}$)	Ponto de ebulição	k_{eb} ($K \cdot kg \cdot mol^{-1}$)
acetona	–95,35	2,40	56,2	1,71
benzeno	5,5	5,12	80,1	2,53
cânfora	179,8	39,7	204	5,61
tetracloreto de carbono	–23	29,8	76,5	4,95
ciclo-hexano	6,5	20,1	80,7	2,79
naftaleno	80,5	6,94	217,7	5,80
fenol	43	7,27	182	3,04
água	0	1,86	100,0	0,51

Em uma solução de eletrólito, cada fórmula unitária contribui com dois ou mais íons. O cloreto de sódio, por exemplo, se dissolve para dar íons Na^+ e Cl^-, e ambos os íons contribuem para o abaixamento do ponto de congelamento. Os cátions e ânions contribuem quase independentemente em soluções muito diluídas, logo, a molalidade total do soluto é duas vezes a molalidade em termos das fórmulas unitárias de cloreto de sódio. Em soluções mais concentradas, os íons não se movem independentemente. Por exemplo, alguns se juntam para formar pares de íons e outros agregados com número pequeno de íons. O efeito do soluto no ponto de congelamento nessas soluções é muito difícil de predizer. Podemos escrever

$$\text{Abaixamento do ponto de congelamento} = ik_c \times \text{molalidade} \qquad (9)^*$$

Aqui, i, o **fator i de van't Hoff**, é determinado experimentalmente. Em soluções muito diluídas (menos de cerca de $10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$), quando todos os íons são independentes, $i = 2$ para sais MX, como NaCl, e $i = 3$ para sais MX_2, como $CaCl_2$, e assim por diante. Para soluções diluídas de não-eletrólitos, $i = 1$. O fator i é tão incerto, porém, que é melhor limitar os tratamentos quantitativos do abaixamento de ponto de congelamento às soluções de não-eletrólitos. Até mesmo essas soluções devem ser diluídas o suficiente para terem comportamento aproximadamente ideal.

O fator i pode ser usado na determinação do grau de ionização de uma substância em solução. Por exemplo, em solução diluída, HCl tem um fator i igual a 1 em tolueno e 2 em água. Esses valores sugerem que HCl retém a forma molecular no tolueno, mas está totalmente desprotonado em água. A força de um ácido fraco em água pode ser estimada dessa maneira. Em uma solução de um ácido fraco em água que está 5% deprotonado (5% das moléculas de ácido perderam seus prótons), cada molécula desprotonada produz dois íons e $i = (0{,}05 \times 2) + 0{,}95 = 1{,}05$.

A **crioscopia** é a determinação da massa molar de um soluto pela medida do abaixamento do ponto de congelamento que ele provoca quando dissolvido em um solvente. A cânfora é freqüentemente usada como solvente para compostos orgânicos porque tem uma grande constante de ponto de congelamento; assim, os solutos provocam um significativo abaixamento do ponto de congelamento. Esse procedimento, porém, é raramente usado nos laboratórios modernos, porque técnicas como a espectrometria de massas dão resultados mais confiáveis (veja Técnica Principal 5, que segue o Capítulo 18). O procedimento está descrito na Caixa de Ferramentas 8.2 no final da Seção 8.17.

A presença de um soluto abaixa o ponto de congelamento de um solvente. Se o soluto não é volátil, o ponto de ebulição aumenta. O abaixamento do ponto de congelamento pode ser usado para calcular a massa molar do soluto. Se o soluto for um eletrólito, a extensão de sua dissociação, protonação ou desprotonação também deve ser levada em conta.

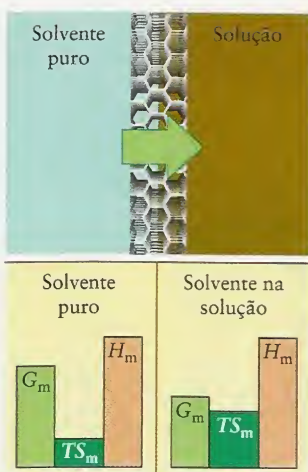
8.17 Osmose

A **osmose** é o fluxo de solvente através de uma membrana para uma solução mais concentrada. O fenômeno pode ser demonstrado em laboratório separando-se uma solução e o solvente puro com uma **membrana semipermeável**, uma membrana que só permite a passagem de certos tipos de moléculas ou íons (Fig. 8.31). O acetato de celulose, por exemplo, permite a passagem de moléculas de água, mas não a de moléculas de soluto ou a de íons, com suas volumosas camadas de moléculas de água de hidratação. Inicialmente, as alturas da solução e do solvente puro, mostradas na ilustração, são as mesmas. Porém, o nível da solução que está dentro do

O nome *osmose* vem do termo grego que indica "empurrar".

FIGURA 8.31 Uma experiência para ilustrar a osmose. Inicialmente, o tubo continha uma solução de sacarose e, o becher, água pura: a altura inicial dos dois líquidos era a mesma. Na etapa mostrada aqui, a água passou para a solução, através da membrana, por osmose e o nível de solução no tubo subiu acima do nível da água pura. A expansão maior mostra as moléculas do solvente puro (abaixo da membrana) que tendem a se juntar às moléculas da solução (acima da membrana), porque a presença das moléculas de soluto leva ao aumento da desordem. A expansão menor mostra só as moléculas do soluto. A seta amarela mostra a direção do fluxo de moléculas do solvente.

A pressão exercida por uma coluna vertical de líquido é proporcional a sua altura: veja a Eq. 2 na Seção 4.2.

No tratamento termodinâmico da osmose, o solvente flui até que a energia livre parcial molar do solvente seja a mesma nos dois lados da membrana.

tubo começa a subir com a passagem de solvente puro pela membrana para a solução. No equilíbrio, a pressão exercida pela coluna de solução é suficientemente grande para deter o fluxo de moléculas através da membrana. A pressão necessária para deter o fluxo de solvente é chamada **pressão osmótica,** Π (a letra grega maiúscula pi). Quanto maior for a pressão osmótica, maior será a altura da solução necessária para deter o fluxo.

A vida depende da osmose. As paredes das células vivas agem como membranas semipermeáveis que permitem a passagem de água, de moléculas pequenas e de íons hidratados (Fig. 8.32). Elas bloqueiam, porém, a passagem das enzimas e das proteínas que foram sintetizadas dentro da célula. A diferença das concentrações de soluto dentro e fora de uma célula dá origem a uma pressão osmótica e a água passa para a solução mais concentrada no interior da célula, levando moléculas pequenas de nutrientes. Esse influxo de água também mantém a célula túrgida (inchada). Quando a provisão de água é cortada, a turgidez se perde e a célula fica desidratada. Em uma planta, essa desidratação se manifesta como murchidão. A carne salgada é preservada do ataque bacteriano pela osmose. Neste caso, a solução concentrada de sal desidrata – e mata – as bactérias, fazendo a água fluir para fora delas.

Como a osmose é uma propriedade termodinâmica, podemos esperar que ela se relacione às variações de entalpia e entropia provocadas pelo soluto. Já vimos, várias vezes, que um soluto reduz a energia livre molar da solução que fica abaixo da energia livre molar do solvente puro, e o solvente, assim, tem tendência a passar espontaneamente para a solução (Fig. 8.33).

O mesmo van't Hoff responsável pelo fator i mostrou que a pressão osmótica de uma solução de não-eletrólito está relacionada com a molaridade, c, do soluto na solução:

$$\Pi = iRTc \qquad (10)^*$$

em que i é o fator i (Seção 8.16), R é a constante dos gases e T é a temperatura. Essa expressão é agora conhecida como a **equação de van't Hoff.** Note que a pressão osmótica é independen-

FIGURA 8.33 À esquerda da membrana semipermeável está o solvente puro com a entalpia molar, a entropia e a energia livre características. À direita, está a solução. A energia livre molar do solvente é mais baixa na solução (um efeito de entropia), logo, existe a tendência espontânea de o solvente fluir para a solução.

(a) (b) (c)

FIGURA 8.32 (a) Células sangüíneas vermelhas precisam estar em uma solução com a concentração correta de soluto para funcionar corretamente. (b) Quando a solução está muito diluída, a água penetra nelas e elas estouram. (c) Quando a solução está muito concentrada, a água sai e elas secam.

te das identidades do soluto e do solvente. Entretanto, a altura da coluna de solvente depende de sua densidade (Fig. 8.34).

A equação de van't Hoff é usada para determinar a massa molar do soluto a partir de medidas da pressão osmótica. Essa técnica, chamada de **osmometria**, envolve a determinação da pressão osmótica de uma solução cuja concentração em massa de soluto é conhecida e, a massa molar, desconhecida. A osmometria é muito sensível, até mesmo em baixas concentrações, e é comumente usada na determinação de massas molares muito grandes, como as de polímeros.

FIGURA 8.34 A pressão na base de uma coluna de fluido é igual ao produto da aceleração da gravidade, g, a densidade do líquido, d, e a altura da coluna, h.

TESTE 8.12A Qual é a pressão osmótica de uma solução 0,0100 M KCl(aq) em 298 K? (Imagine $i = 2$)

[*Resposta*: 0,49 atm]

TESTE 8.12B Qual é a pressão osmótica de uma solução 0,120 M de sacarose em 298 K?

Osmose é o fluxo de solvente através de uma membrana semipermeável para uma solução. A pressão osmótica é proporcional à concentração molar do soluto na solução.

CAIXA DE FERRAMENTAS 8.2

COMO USAR AS PROPRIEDADES COLIGATIVAS PARA DETERMINAR A MASSA MOLAR

BASE CONCEITUAL

A presença de um soluto diminui a energia livre do solvente; logo, a solução congela em temperatura mais baixa do que o solvente puro e tem uma pressão osmótica característica. As duas propriedades dependem do número relativo de moléculas de soluto e solvente na solução. Portanto, o uso das propriedades coligativas para determinar a quantidade de soluto presente, sabendo sua massa, permite obter a massa molar do soluto.

PROCEDIMENTO

1. Crioscopia

Etapa 1 Converta o abaixamento observado no ponto de congelamento em molalidade do solvente, escrevendo a Eq. 9 na forma

$$\text{Molalidade} = \frac{\text{Abaixamento do ponto de congelamento}}{ik_c}$$

Obtenha a constante do ponto de congelamento na Tabela 8.8.

Etapa 2 Calcule o número de mols de soluto na amostra multiplicando a molalidade pela massa de solvente em quilogramas.

Etapa 3 Determine a massa molar do soluto dividindo a massa do soluto pelo número de mols obtido na etapa 2.

O Exemplo 8.8 ilustra este procedimento.

2. Osmometria

Etapa 1 Converta a pressão osmótica observada em molaridade do soluto (não molalidade) escrevendo a Eq. 10 na forma

$$c = \frac{\Pi}{iRT}$$

Em alguns casos, pode ser necessário calcular a pressão osmótica a partir da altura, h, da solução (em um aparelho como o da Fig. 8.31, usando $\Pi = gdh$, em que d é a densidade da solução e g é a aceleração da gravidade (veja a contracapa posterior).

Etapa 2 Use essa molaridade para calcular a quantidade de soluto no volume da solução.

Etapa 3 Determine a massa molar do soluto dividindo a massa do soluto pela quantidade (em mols) calculada na etapa 2.

O Exemplo 8.9 ilustra este procedimento.

EXEMPLO 8.8 Amostra de exercício: Determinação da massa molar por crioscopia

A adição de 0,24 g de enxofre a 100. g de tetracloreto de carbono abaixa o ponto de congelamento do solvente de 0,28°C. Quais são a massa molar e a fórmula molecular do enxofre?

SOLUÇÃO Espera-se que o enxofre exista em tetracloreto de carbono na forma S_8. Siga o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 8.2 para a crioscopia e use os dados abaixo e os da Tabela 8.8.

Etapa 1 Calcule a molalidade do soluto a partir do abaixamento do ponto de congelamento, fazendo $i = 1$.

$$\text{Molalidade do soluto} = \frac{0{,}28\text{ K}}{29{,}8\text{ K·kg·mol}^{-1}} = \frac{0{,}28}{29{,}8}\text{mol·kg}^{-1}$$

Etapa 2 Use a massa de tetracloreto de carbono, 100. g (0,100 kg), para encontrar a quantidade de S_x.

$$n_{S_x} = (0{,}100\text{ kg}) \times \left(\frac{0{,}28}{29{,}8}\text{mol·kg}^{-1}\right) = \frac{0{,}100 \times 0{,}28}{29{,}8}\text{mol}$$

Etapa 3 Divida a massa do soluto (em gramas) pela quantidade (em mols) calculada na etapa 2.

$$M_{S_x} = \frac{0{,}24\ \text{g}}{(0{,}100 \times 0{,}28/29{,}8)\ \text{mol}} = 2{,}6 \times 10^2\ \text{g·mol}^{-1}$$

Use a massa molar do enxofre atômico, 32,1 g.mol^{-1}, para encontrar o valor de x na fórmula molecular S_x.

$$x = \frac{2{,}6 \times 10^2\ \text{g·mol}^{-1}}{32{,}1\ \text{g·mol}^{-1}} = 8{,}1$$

O enxofre elementar é, portanto, formado por moléculas S_8.

TESTE 8.13A Quando 250. mg de eugenol, o composto responsável pelo odor do óleo de cravo-da-índia, foram acrescentados a 100. g de cânfora, o ponto de congelamento desta última abaixou 0,62°C. Calcule a massa molar do eugenol.

[*Resposta*: $1{,}6 \times 10^2\ \text{g·mol}^{-1}$ (real: 164,2 g·mol^{-1})]

TESTE 8.13B Quando 200. mg de linalool, um composto perfumado extraído do óleo de canela do Ceilão, foram adicionados a 100. g de cânfora, o ponto de congelamento desta última abaixou 0,51°C. Qual é a massa molar do linalool?

EXEMPLO 8.9 Amostra de exercício: Uso da osmometria na determinação da massa molar

A pressão osmótica devida a 2,20 g de polietileno (PE) dissolvido no benzeno necessário para produzir 100,0 mL de solução foi $1{,}10 \times 10^{-2}$ atm, em 25°C. Calcule a massa molar média do polímero. Ele não é um eletrólito.

SOLUÇÃO Os polímeros têm massa molar muito alta (da ordem de quilogramas por mol). Use o procedimento recomendado para a osmometria na Caixa de Ferramentas 8.2. Como o polietileno não é um eletrólito, $i = 1$. Use R nas unidades adequadas, neste caso, litros e atmosferas.

Etapa 1 Calcule a molaridade do soluto a partir de

$$c = \frac{\Pi}{iRT}$$

$$c = \frac{1{,}10 \times 10^{-2}\ \text{atm}}{1 \times (0{,}0821\ \text{L·atm·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})} = \frac{1{,}10 \times 10^{-2}}{0{,}0821 \times 298}\ \text{mol·L}^{-1}$$

Etapa 2 Encontre a quantidade de moléculas PE, n_{PE}, em 0,100 L de solução.

$$n_{PE} = (0{,}100\ \text{L}) \times \left(\frac{1{,}10 \times 10^{-2}}{0{,}0821 \times 298}\ \text{mol·L}^{-1}\right) = \frac{0{,}100 \times 1{,}10 \times 10^{-2}}{0{,}0821 \times 298}\ \text{mol}$$

Etapa 3 Divida a massa dada do soluto, 2,20 g, pela quantidade de moléculas de soluto.

$$\text{Massa molar de PE} = \frac{2{,}20\ \text{g}}{\left(\frac{0{,}100 \times 1{,}10 \times 10^{-2}}{0{,}0821 \times 298}\right)\text{mol}} = 4{,}89 \times 10^4\ \text{g·mol}^{-1}$$

Registramos essa massa molar como sendo 48,9 kg·mol^{-1}.

TESTE 8.14A A pressão osmótica de 3,0 g de poliestireno dissolvido no benzeno necessário para produzir 150 mL de solução foi 1,21 kPa, em 25°C. Calcule a massa molar média da amostra de poliestireno.

[*Resposta*: 41 kg·mol^{-1}]

TESTE 8.14B A pressão osmótica de 1,50 g de poli(metacrilato de metila) dissolvido no metilbenzeno necessário para produzir 175 mL de solução foi 2,11 kPa, em 20°C. Calcule a massa molar média da amostra de poli(metacrilato de metila).

Na **osmose reversa**, uma pressão maior do que a pressão osmótica é aplicada do lado da solução na membrana semipermeável. A aplicação de pressão aumenta a velocidade com que as moléculas de solvente deixam a solução e, assim, inverte o fluxo de solvente, forçando as moléculas do solvente a fluírem da solução para o solvente puro. A osmose reversa é usada para remover sais da água do mar e produzir água potável e para a irrigação. A água é quase que literalmente empurrada para fora da solução salgada através da membrana. O desafio tecnológico é fabricar membranas novas que sejam fortes o bastante para resistir a pressões altas e que não entupam facilmente. As indústrias usam membranas de acetato de celulose em pressões de

até 70 atm. Cada metro cúbico de membrana pode produzir cerca de 250.000 L de água pura por dia.

A osmometria é usada para determinar a massa molar de polímeros e macromoléculas naturais. A osmose reversa é usada na purificação de água.

MISTURAS BINÁRIAS LÍQUIDAS

Vimos como a presença de um soluto não-volátil afeta a pressão de vapor de um líquido. As seções finais deste capítulo examinam como a pressão de vapor varia com a composição quando ambos os componentes de uma mistura são voláteis e como essa informação pode ser usada para separá-los por destilação. A destilação, que encontramos pela primeira vez na Seção G, é usada para separar os muitos compostos do petróleo e para purificar combustíveis alternativos, como o etanol e o metanol.

8.18 Pressão de Vapor de Misturas Binárias Líquidas

Imagine uma mistura binária ideal de dois líquidos voláteis, A e B. Um exemplo seria usar A como benzeno e B como tolueno (metil-benzeno), porque esses dois compostos têm estruturas moleculares semelhantes e formam soluções quase ideais. Como a mistura é ideal, cada componente tem a pressão de vapor dada pela lei de Raoult:

$$P_A = x_{A,\text{líquido}} P_{A,\text{puro}} \quad \text{e} \quad P_B = x_{B,\text{líquido}} P_{B,\text{puro}} \qquad (11)$$

Nessas equações, $x_{A,\text{líquido}}$ é a fração molar de A na mistura líquida e $P_{A,\text{puro}}$ é a pressão de vapor de A puro. Igualmente, $x_{B,\text{líquido}}$ é a fração molar de B no líquido e $P_{B,\text{puro}}$ é a pressão de vapor de B puro. A lei de Dalton das pressões parciais (Seção 4.11) afirma que a pressão total do vapor é a soma das duas pressões parciais (Fig. 8.35):

$$\begin{aligned}\text{Pressão de vapor total} &= P_{\text{total}} = P_A + P_B \\ &= x_{A,\text{líquido}} P_{A,\text{puro}} + x_{B,\text{líquido}} P_{B,\text{puro}}\end{aligned} \qquad (12)$$

EXEMPLO 8.10 **Amostra de exercício: Predição da pressão de vapor de uma mistura de dois líquidos**

Qual é a pressão de vapor de cada componente, em 25°C, e a pressão de vapor total de uma mistura na qual um terço das moléculas são benzeno (logo, $x_{\text{benzeno,líquido}} = 1/3$ e $x_{\text{tolueno,líquido}} = 2/3$)? As pressões de vapor do benzeno e do tolueno, em 25°C, são 94,6 e 29,1 Torr, respectivamente.

SOLUÇÃO Usamos, primeiramente, a lei de Raoult:

De $P_A = x_{A,\text{líquido}} P_{A,\text{puro}}$, $\quad P_{\text{benzeno}} = \frac{1}{3}(94{,}6 \text{ Torr}) = 31{,}5 \text{ Torr}$

De $P_B = x_{B,\text{líquido}} P_{B,\text{puro}}$, $\quad P_{\text{tolueno}} = \frac{2}{3}(29{,}1 \text{ Torr}) = 19{,}4 \text{ Torr}$

Depois, usamos a lei de Dalton:

De $P_{\text{total}} = P_A + P_B$, $\quad P_{\text{total}} = 31{,}5 + 19{,}4 \text{ Torr} = 50{,}9 \text{ Torr}$

TESTE 8.15A Qual é a pressão de vapor total, em 25°C, de uma mistura de 3,00 mols C_6H_6(l) e 2,00 mols $CH_3C_6H_5$(l)?

[*Resposta*: 68,4 Torr]

TESTE 8.15B Qual é a pressão de vapor total, em 25°C, de uma mistura de massas iguais de benzeno e tolueno?

O vapor da mistura é mais rico no componente mais volátil (o componente com a maior pressão de vapor) do que o líquido. O benzeno, por exemplo, é mais volátil do que o tolueno, logo, podemos esperar que o vapor em equilíbrio com a mistura líquida seja mais rico em benzeno do que o líquido. Se pudéssemos expressar a composição do vapor, em termos da composição do líquido, poderíamos confirmar que o vapor é mais rico do que o líquido no componente mais volátil.

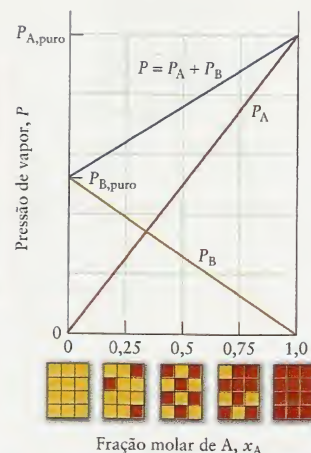



FIGURA 8.35 A pressão de vapor dos dois componentes de uma mistura binária ideal obedece à lei de Raoult. A pressão de vapor total é a soma das duas pressões de vapor parciais (lei de Dalton). As figuras abaixo do gráfico representam a fração molar de A.

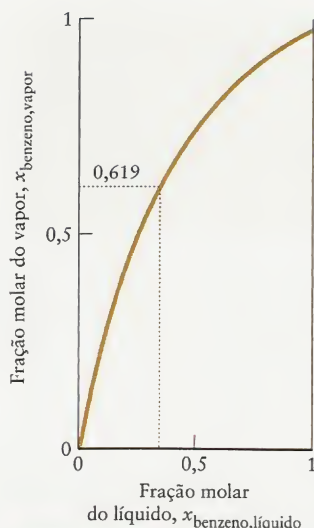



FIGURA 8.36 Composição do vapor em equilíbrio com uma mistura de dois líquidos voláteis (no caso, benzeno e tolueno) e sua variação de acordo com a composição do líquido. Note que o vapor é mais rico em benzeno do que a mistura líquida em todas as composições do líquido. Por exemplo, quando a fração molar de benzeno é 0,333 no líquido, no vapor é 0,619.

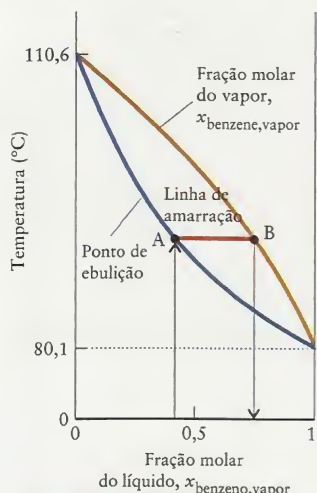



FIGURA 8.37 Diagrama de temperatura-composição da mistura benzeno- tolueno. A linha azul, mais baixa, mostra o ponto de ebulição da mistura em função da composição. A linha superior, laranja, mostra a composição do vapor em equilíbrio com o líquido no ponto de ebulição. Assim, o ponto B mostra a composição do vapor de uma mistura que ferve no ponto A.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para expressar a composição do vapor em equilíbrio com a fase líquida de uma mistura binária líquida, temos de observar, primeiramente, que a definição de pressão parcial ($P_J = x_J P$) e a lei de Dalton ($P = P_A + P_B$) nos permitem descrever a composição do vapor de uma mistura de líquidos, A e B, em termos das pressões parciais dos componentes:

$$x_{A,vapor} = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B} \qquad (13)^*$$

e igualmente para $x_{B,vapor}$. Porém, vimos, nas Eqs. 11 e 12, como expressar a pressão de vapor dos componentes e a pressão total em termos da composição do líquido (usando a lei de Raoult). Podemos, então, escrever

$$x_{A,vapor} = \frac{x_{A,líquido}P_{A,puro}}{x_{A,líquido}P_{A,puro} + x_{B,líquido}P_{B,puro}} \qquad (14)^*$$

Essa expressão relaciona a composição do vapor (em termos da fração molar de A no vapor) de uma mistura binária com a composição do líquido (em termos da fração molar de A no líquido, lembrando que $x_B = 1 - x_A$). A Figura 8.36 mostra o resultado para benzeno e tolueno, e vemos que $x_{benzeno,vapor} > x_{benzeno,líquido}$, como antecipamos.

EXEMPLO 8.11 Amostra de exercício: Predição da composição do vapor em equilíbrio com uma mistura líquida binária

Encontre a fração molar do benzeno em 25°C no vapor de uma solução de benzeno em tolueno no qual um terço das moléculas do líquido são de benzeno.

SOLUÇÃO

Da equação 14, $$x_{benzeno,vapor} = \frac{0{,}333 \times 94{,}6 \text{ Torr}}{0{,}333 \times 94{,}6 \text{ Torr} + 0{,}667 \times 29{,}1 \text{ Torr}} = 0{,}619$$

Observe que a fração molar do benzeno no vapor é quase o dobro da fração molar no líquido.

TESTE 8.16A (a) Determine a pressão de vapor, em 25°C, de uma solução de tolueno em benzeno na qual a fração molar de benzeno é 0,900. (b) Calcule as frações molares do benzeno e do tolueno no vapor.

[*Resposta*: (a) 88,0 Torr; (b) 0,967 e 0,033]

TESTE 8.16B (a) Determine a pressão de vapor, em 25°C, de uma solução de benzeno em tolueno na qual a fração molar de benzeno é 0,500. (b) Calcule as frações molares do benzeno e do tolueno no vapor.

O vapor de uma mistura ideal de dois líquidos voláteis é mais rico no componente mais volátil do que o líquido. A contribuição de cada componente para a pressão de vapor total e sua fração molar no vapor podem ser calculadas combinando-se a lei de Raoult e a lei de Dalton.

8.19 Destilação

O ponto de ebulição normal de uma mistura binária líquida é a temperatura na qual a pressão de vapor *total* é igual a 1 atm. Se fôssemos aquecer uma amostra de benzeno puro, sob pressão constante igual a 1 atm, ela começaria a ferver em 80,1°C. Da mesma forma, o tolueno puro ferve em 110,6°C. Como, em uma determinada temperatura, a pressão de vapor de uma mistura de benzeno e tolueno é intermediária entre as do tolueno e do benzeno, o ponto de ebulição da mistura também será intermediário entre os pontos de ebulição dos dois líquidos puros. Na Figura 8.37, que é chamada **diagrama de temperatura-composição**, a linha inferior mostra como o ponto de ebulição normal da mistura varia com a composição.

A linha superior na Figura 8.37 mostra a composição do vapor em equilíbrio com a mistura líquida no ponto de ebulição. Para achar a composição do vapor, simplesmente olhamos ao longo da **linha de amarração**, a linha horizontal que passa pelo ponto de ebulição, e vemos onde ela corta a linha superior. Assim, se aquecemos uma mistura líquida com a composição dada pela linha vertical que passa por A na Figura 8.37 ($x_{\text{benzeno,líquido}} = 0{,}45$), em pressão constante de 1 atm, a mistura ferve na temperatura que corresponde ao ponto A. Nessa temperatura, a composição do vapor em equilíbrio com o líquido é dada pelo ponto B ($x_{\text{benzeno,vapor}} = 0{,}73$).

Quando uma mistura de moléculas de benzeno e de tolueno, com $x_{\text{benzeno}} = 0{,}2$, começa a ferver (ponto A, Fig. 8.38), a composição inicial do vapor formado é dada pelo ponto B($x_{\text{benzeno}} = 0{,}45$). Se o vapor esfria e condensa, a primeira gota de vapor condensado, o **destilado**, será mais rica em benzeno do que a mistura original e o líquido que permanece no recipiente será mais rico em tolueno. A separação não é muito boa, porque o vapor ainda é rico em tolueno. Entretanto, se aquela gota de destilado for reaquecida, o líquido condensado ferverá na temperatura representada pelo ponto C e o vapor acima da solução que está fervendo terá a composição D ($x_{\text{benzeno}} = 0{,}73$), como indicado pela linha de amarração. Note que o destilado desta segunda etapa da destilação é mais rico em benzeno do que o destilado da primeira etapa. Se o processo de ebulição, condensação e nova ebulição continua, obteríamos, eventualmente, uma pequena quantidade de benzeno puro.

O processo chamado de **destilação fracionada** usa o método de redestilação contínua para separar misturas de líquidos que têm pontos de ebulição próximos, como benzeno e tolueno. A mistura é aquecida e o vapor passa por uma coluna empacotada com material que tem área superfícial alta, como contas de vidro (Fig. 8.39). O vapor começa a condensar nas contas próximas do fundo da coluna. Porém, conforme o aquecimento continua, o vapor condensa e vaporiza mais e mais, à medida que sobe na coluna. O líquido retorna à mistura que ferve. O vapor fica progressivamente mais rico no componente cujo ponto de ebulição é menor, à medida que sobe pela coluna e chega ao condensador. O destilado final é benzeno quase puro, o mais volátil dos componentes, e o líquido no recipiente é tolueno quase puro.

Se a amostra original é constituída por vários líquidos voláteis, os componentes aparecem no destilado, sucessivamente, em uma série de **frações**, ou amostras de destilado, que fervem em determinados intervalos de temperatura. Colunas de fracionamento gigantescas são usadas na indústria para separar misturas complexas, como o petróleo cru. Usamos as frações voláteis na forma de gás natural (ferve abaixo de 0°C), gasolina (ferve na faixa de 30°C a 200°C) e querosene (de 180°C a 325°C). As frações menos voláteis são usadas como diesel combustível (acima de 275°C). O resíduo que permanece depois da destilação é usado como asfalto em rodovias.

Os líquidos voláteis podem ser separados por destilação fracionada. O líquido e o vapor estão em equilíbrio em cada ponto da coluna de fracionamento, mas as suas composições variam com a altura. Como resultado, o componente cujo ponto de ebulição é menor pode ser removido do topo da coluna antes que o próximo componente de ponto de ebulição mais baixo destile.

FIGURA 8.38 Algumas das etapas que representam a destilação fracionada de uma mistura de dois líquidos voláteis (benzeno e metilbenzeno). A mistura original ferve em A, e seu vapor tem composição B. Depois da condensação, o líquido resultante ferve em C e o vapor tem composição D; e assim por diante.

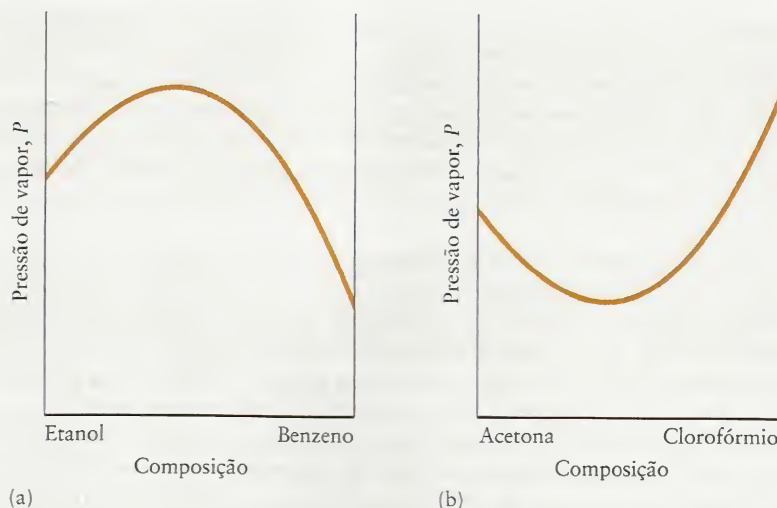
FIGURA 8.39 Ilustração esquemática do processo de destilação fracionada. A temperatura da coluna diminui de acordo com a altura. A condensação e a fervura ilustrada na Fig. 8.38 ocorre em posições cada vez mais altas na coluna. O componente menos volátil volta ao frasco que está embaixo da coluna de fracionamento e o componente mais volátil escapa pelo topo para ser condensado e coletado.

8.20 Azeótropos

A maior parte das misturas de líquidos não são ideais, logo, suas pressões de vapor não seguem a lei de Raoult (Fig. 8.40). A direção do desvio da lei de Raoult pode ser correlacionada com a **entalpia de mistura**, ΔH_{mix}, a diferença de entalpia entre a mistura e os componentes puros. A entalpia de mistura do etanol com o benzeno é positiva – o processo é endotérmico – e essa mistura tem pressão de vapor maior do que o predito pela lei de Raoult (um desvio positivo). A entalpia da mistura da acetona com o clorofórmio é negativa – o processo é exotérmico – e essa mistura tem pressão de vapor menor do que o predito pela lei de Raoult (um desvio negativo).

Desvios da lei de Raoult podem tornar difícil a separação de líquidos por destilação. Os diagramas de temperatura-composição de misturas de etanol com benzeno e de acetona com clorofórmio mostram por quê. Um desvio positivo da lei de Raoult significa que o ponto de ebulição da mistura é menor do que o predito por essa lei. Para alguns pares de componentes, o ponto de ebulição da mistura é, na realidade, mais baixo do que o ponto de ebulição de qualquer dos constituintes (Fig. 8.41). Uma mistura na qual a temperatura de ebulição mais baixa é inferior à dos componentes puros é chamada de **azeótropo de ponto de ebulição mínimo**. Os componentes não podem ser separados por destilação: em uma destilação fracionada, a mistura com a

A entalpia de mistura de dois líquidos é igual à entalpia da dissolução de um líquido no outro, mas o primeiro termo é mais comumente usado.

FIGURA 8.40 Ilustração da variação da pressão de vapor de uma mistura de (a) etanol e benzeno, e (b) acetona e clorofórmio. Note que a mistura na parte (a) mostra uma pressão de vapor máxima, isto é, um desvio positivo da lei de Raoult. A mistura na parte (b) mostra um mínimo, isto é, um desvio negativo da lei de Raoult.

composição do azeótropo ferve primeiro, não o líquido puro mais volátil. O comportamento oposto é encontrado na mistura de acetona com clorofórmio (Fig. 8.42). Esse **azeótropo de ponto de ebulição máximo** ferve em temperatura mais alta do que qualquer constituinte, e é a última fração a ser coletada, não o líquido puro menos volátil. Etanol puro não pode ser obtido das soluções em água das câmaras de fermentação, porque ele forma um azeótropo de ponto de ebulição mínimo com a água. A mistura azeotrópica tem 95% de etanol.

As soluções em que as forças intermoleculares são mais fortes na solução do que nos componentes puros têm desvios negativos da lei de Raoult. Elas formam, com freqüência, azeótropos de ponto de ebulição máximo. As soluções em que as forças intermoleculares são mais fracas na solução do que nos componentes puros têm desvios positivos da lei de Raoult. Elas formam, com freqüência, azeótropos de ponto de ebulição mínimo.

FIGURA 8.41 Diagrama temperatura-composição de um azeótropo de ponto de ebulição mínimo (como etanol e benzeno). Quando essa mistura é separada por destilação fracionada, a mistura azeotrópica (mais volátil) é obtida como o destilado inicial.

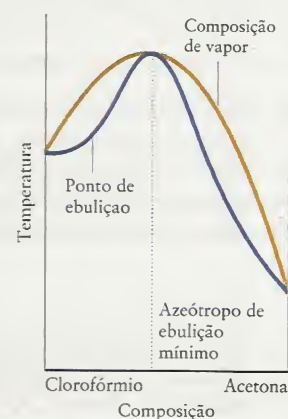



FIGURA 8.42 O diagrama temperatura-composição de um azeótropo de ponto de ebulição máximo (como acetona e clorofórmio). Quando essa mistura é separada por destilação fracionada, a mistura azeotrópica (menos volátil) fica no frasco.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Usar a equação de Clausius-Clapeyron para estimar a pressão de vapor e o ponto de ebulição de um líquido (Exemplo 8.1).
- ❑ 2 Interpretar um diagrama de fase de um componente (Exemplo 8.2).
- ❑ 3 Predizer solubilidades relativas a partir da polaridade das moléculas (Seção 8.9).
- ❑ 4 Usar a lei de Henry para calcular a solubilidade de um gás (Exemplo 8.3).

- ❑ 5 Interpretar as entalpias de solução em termos de entalpias de retículo e entalpias de hidratação (Seção 8.12).
- ❑ 6 Calcular a molalidade de um soluto (Exemplo 8.4).
- ❑ 7 Converter a molalidade em molaridade e fração molar, e vice versa (Caixa de Ferramentas 8.1 e Exemplos 8.5 e 8.6).
- ❑ 8 Calcular a pressão de vapor de um solvente em uma solução usando a lei de Raoult (Exemplo 8.7).
- ❑ 9 Determinar a massa molar por crioscopia (Caixa de Ferramentas 8.2 e Exemplo 8.8).
- ❑ 10 Usar a osmometria para encontrar a massa molar de um soluto (Caixa de Ferramentas 8.2 e Exemplo 8.9).
- ❑ 11 Calcular a pressão de vapor e a composição do vapor de uma solução de dois líquidos (Exemplos 8.10 e 8.11).
- ❑ 12 Interpretar um diagrama de fase de dois componentes e discutir a destilação fracionada, Seções 8.18, 8.19 e 8.20).

EXERCÍCIOS

Fases e Transições de Fase

8.1 Suponha que você coletou 1,0 L de ar passando-o lentamente por água, em 20.°C para um recipiente. Estime a massa de vapor de água no ar coletado, imaginando que o ar está saturado com água.

8.2 Esqueceram uma garrafa de mercúrio destampada em 25°C em um almoxarifado de produtos químicos que mede 3,0 m × 3,0 m × 2,5 m. Que massa de vapor de mercúrio estaria presente se o ar estivesse saturado com mercúrio? A pressão de vapor do mercúrio em 25.°C é 0,227 Pa.

8.3 Use a curva de pressão de vapor da Fig. 8.4 para estimar a temperatura de ebulição da água quando a pressão atmosférica é (a) 60. kPa; (b) 160. kPa.

8.4 Use a curva de pressão de vapor da Fig. 8.4 para estimar a temperatura de ebulição do etanol quando a pressão atmosférica é (a) 60. kPa; (b) 85 kPa.

8.5 A pressão de vapor da azida de hidrogênio, HN_3, é 58 Torr em –22,75°C, e 512 Torr em, 25,0°C. Calcule (a) a entalpia padrão de vaporização; (b) a entropia padrão de vaporização (use a Eq. 3); (c) a energia livre padrão de vaporização; (d) o ponto de ebulição da azida de hidrogênio.

8.6 A pressão de vapor da propanona (CH_3COCH_3, mais comumente conhecida como acetona) é 67 Torr em 0,0°C e 222 Torr em 25,0°C. Calcule (a) a entalpia padrão de vaporização; (b) a entropia padrão de vaporização (use a Eq. 3); (c) a energia livre padrão de vaporização; (d) o ponto de ebulição da propanona.

8.7 O ponto de ebulição normal do fluoreto de hidrogênio é 19,5°C e sua pressão de vapor, em 0,0°C, é 359 Torr. Calcule (a) a entalpia padrão de vaporização do fluoreto de hidrogênio; (b) a entropia padrão de vaporização do fluoreto de hidrogênio; (c) a pressão de vapor do fluoreto de hidrogênio, em 8,50°C.

8.8 O ponto de ebulição normal do trissilano, Si_3H_8, é 52,9°C e sua pressão de vapor, em 0,0°C, é 96 Torr. Calcule (a) a entalpia padrão de vaporização do trissilano; (b) a entropia padrão de vaporização do trissilano; (c) a pressão de vapor do trissilano a 35,0°C.

8.9 Arsina, AsH_3, é um composto muito tóxico usado na indústria eletrônica para a produção de semicondutores. Sua pressão de vapor é 35 Torr, em –111,95°C, e 253 Torr, em –83,6°C. Use esses dados para calcular (a) a entalpia padrão de vaporização; (b) a entropia padrão de vaporização; (c) a energia livre padrão de vaporização; (d) o ponto de ebulição de arsina.

8.10 A pressão de vapor do dióxido de cloro, ClO_2, é 155 Torr, em –22,75°C, e 485 Torr, em 0,0°C. Calcule (a) o entalpia padrão de vaporização; (b) a entropia padrão de vaporização; (c) a energia livre padrão de vaporização; (d) o ponto de ebulição de ClO_2.

8.11 O ponto de ebulição normal do iodo-metano, CH_3I, é 42,43°C e sua pressão de vapor, em 0,0°C, é 140 Torr. Calcule (a) a entalpia padrão de vaporização do iodo-metano; (b) a entropia padrão de vaporização do iodo-metano; (c) a pressão de vapor do iodo-metano, em 25,0°C.

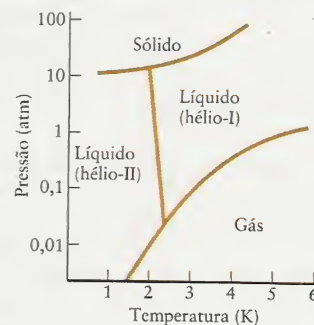
8.12 O ponto de ebulição normal da trimetil-fosfina, $P(CH_3)_3$, é 38,4°C e sua pressão de vapor, em –45,21°C, é 13 Torr. Calcule (a) a entalpia padrão de vaporização da trimetil-fosfina; (b) a entropia padrão de vaporização da trimetil-fosfina; (c) a pressão de vapor da trimetil-fosfina, em 15,0°C.

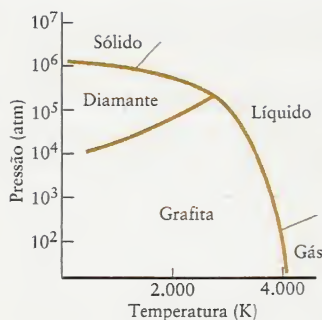
8.13 Use os dados da Tabela 6.3 para calcular a pressão de vapor do metanol em 25,0°C.

8.14 Use os dados da Tabela 6.3 para calcular a pressão de vapor da amônia em 215 K.

8.15 Use a Figura 8.5 para predizer o estado de uma amostra de água nas seguintes condições: (a) 1 atm, 200°C; (b) 100. atm, 50°C; (c) 3 Torr, 10°C.

8.16 Use a Figura 8.6 para predizer o estado de uma amostra de CO_2 nas seguintes condições: (a) 6 atm, –80°C, (b) 1 atm, –56°C, (c) 80. atm, 25°C, (d) 5,1 atm, –56°C.

8.17 O diagrama de fase do hélio é mostrado abaixo. (a) Qual é a temperatura máxima na qual o hélio-II superfluido pode existir? (b) Qual é a pressão mínima na qual o hélio sólido pode existir? (c) Qual é o ponto de ebulição normal do hélio-I? (d) Será que o hélio sólido pode sublimar?

8.18 O diagrama de fase do carbono, mostrado a seguir, indica as condições extremas necessárias para formar diamantes a partir da grafita. (a) Em 2.000 K, qual é a pressão mínima necessária para que a grafita se transforme em diamante? (b) Qual é a temperatura mínima na qual o carbono líquido pode existir a pressões abaixo de 10.000 atm? (c) Em que pressão a grafita se funde em 3.000 K? (d) Os diamantes são estáveis nas condições normais? Se não, por que as pessoas podem usá-los sem ter que comprimi-los ou aquecê-los?

10^7 Sólido 10^6 Diamante Líquido 10^5 10^4 10^3 Grafita 10^2 Gás Pressão (atm) 2.000 4.000 Temperatura (K)

8.19 Use o diagrama de fase do hélio do Exercício 8.17 para (a) descrever as fases em equilíbrio em cada um dos dois pontos triplos do hélio; (b) decidir que fase líquida é mais densa, hélio-I ou hélio-II.

8.20 Use o diagrama de fase do carbono do Exercício 8.18 para (a) descrever as transições de fase que o carbono experimentaria se fosse comprimido, em temperatura constante de 2.000 K, de 100 atm até 1 × 106 atm; (b) classificar o diamante, a grafita e as fases líquidas do carbono na ordem crescente de densidade.

8.21 Use o diagrama de fase do dióxido de carbono (Fig. 8.6) para predizer o que aconteceria a uma amostra gasosa de dióxido de carbono, em –50°C e 1 atm, se sua pressão subisse, de repente, até 73 atm, em temperatura constante. Qual seria o estado físico final do dióxido de carbono?

8.22 Uma substância nova desenvolvida em um laboratório tem as seguintes propriedades: ponto de fusão normal, 83,7°C; ponto de ebulição normal, 177°C; ponto triplo, 200 Torr e 38,6°C. (a) Esboce o diagrama de fase aproximado e identifique as fases sólida, líquida, gasosa e as linhas limite das fases sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás. (b) Esboce uma curva de resfriamento aproximada para uma amostra, em pressão constante, começando em 500 Torr e 25°C e terminando em 200°C.

8.23 Em 1,00 bar, o benzeno (massa molar 78 $g\cdot mol^{-1}$) funde-se em 5,52°C. Em 2,00 kbar, ele funde-se a 11,60°C. Na fusão, sua densidade muda de 0,891 $g\cdot cm^{-3}$ para 0,879 $g\cdot cm^{-3}$. A inclinação da linha limite entre as fases sólido e líquido é $dP/dT = \Delta H_{fus}/T\Delta V_{fus}$. Imagine que a inclinação da linha limite entre as fases sólido e líquido é independente da temperatura (isto é, que o gráfico é uma linha reta) e então calcule a entalpia padrão de fusão ($\Delta H_{fus}°$) e a entropia padrão de fusão ($\Delta S_{fus}°$) do benzeno.

8.24 O ponto de fusão do mercúrio em 1 bar é 234,5 K. Suponha que você tenha uma amostra de mercúrio em 1 bar e 236,2 K. Quando você aplica pressão sobre a amostra verifica que ela se solidifica ao atingir 318,0 bar. Use essa informação e os dados abaixo para calcular a densidade do mercúrio sólido. (*Sugestão:* Imagine que a linha limite entre as fases sólido e líquido é linear nessa pequena faixa de temperaturas.) $\Delta H_{fus} = 2{,}290\ kJ\cdot mol^{-1}$, $M(Hg) = 200{,}6\ g\cdot mol^{-1}$, d(líquido) = 13,60 $g\cdot cm^{-3}$.

Solubilidade

8.25 Qual seria o melhor solvente, água ou benzeno, para cada uma das seguintes substâncias: (a) KCl; (b) CCl_4; (c) CH_3COOH?

8.26 Qual seria o melhor solvente, água ou tetracloreto de carbono, para cada uma das seguintes substâncias: (a) NH_3; (b) HCl; (c) I_2?

8.27 Os grupos seguintes são encontrados em algumas moléculas orgânicas. Quais são hidrofílicos e quais são hidrofóbicos: (a) $-NH_2$; (b) $-CH_3$; (c) –Br; (d) –COOH?

8.28 Os grupos seguintes são encontrados em algumas moléculas orgânicas. Quais são hidrofílicos e quais são hidrofóbicos: (a) –OH; (b) $-CH_2CH_3$; (c) $-CONH_2$; (d) –Cl?

8.29 Diga qual é a solubilidade molar em água de (a) O_2 em 50 kPa; (b) CO_2 em 500 Torr; (c) CO_2 em 0,10 atm. A temperatura é sempre 20.°C e as pressões são as pressões parciais dos gases. Use as informações da Tabela 8.5.

8.30 Calcule a solubilidade em água (em miligramas por litro) de (a) ar em 1,0 atm; (b) He em 1,0 atm; (c) He em 25 kPa. A temperatura é sempre 20°C e as pressões são as pressões parciais dos gases. Use as informações da Tabela 8.5.

8.31 A concentração mínima em massa de oxigênio necessária para a vida dos peixes é 4 $mg\cdot L^{-1}$. (a) Imagine que a densidade da água de um lago seja 1,00 $g\cdot mL^{-1}$, e expresse essa concentração em partes por milhão em massa, $mg\cdot kg^{-1}$ (veja a Tabela 8.5). (b) Qual é a pressão parcial mínima de O_2 que forneceria a concentração mínima em massa de oxigênio na água para permitir a vida dos peixes em 20°C? (c) Que pressão atmosférica mínima corresponde a esta pressão parcial, imaginando que o oxigênio é responsável por aproximadamente 21% da pressão atmosférica?

8.32 O volume de sangue no corpo de um mergulhador de mar profundo é aproximadamente 6,00 L. As células sangüíneas compõem aproximadamente 55% do volume do sangue. Os restantes 45% formam a solução em água conhecida como plasma. Qual é o volume máximo de nitrogênio, medido sob 1,00 atm e 37°C, que poderia se dissolver no plasma do sangue do mergulhador na profundidade de 93 m, onde a pressão é 10,0 atm? (Este é o volume que poderia sair de repente da solução, causando a condição dolorosa e perigosa chamada de embolia, se o mergulhador subisse muito depressa.) Imagine que a constante de Henry do nitrogênio, em 37°C (temperatura do corpo), é $5{,}8 \times 10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}\cdot atm^{-1}$.

8.33 O gás dióxido de carbono dissolvido em uma amostra de água em um recipiente parcialmente cheio e lacrado alcançou o equilíbrio com sua pressão parcial no ar que está acima da solução. Explique o que acontece à solubilidade do CO_2 se (a) a pressão parcial do gás CO_2 dobra por adição de mais CO_2; (b) a pressão total do gás sobre o líquido dobra por adição de nitrogênio.

8.34 Explique o que aconteceria à solubilidade do CO_2 no Exercício 8.33 se (a) a pressão parcial de $CO_2(g)$ fosse aumentada por compressão do gás até um terço do volume original; (b) a temperatura fosse aumentada.

8.35 O sulfato de lítio dissolve-se exotermicamente em água. (a) A entalpia de solução de Li_2SO_4 é positiva ou negativa? (b) Escreva a equação química do processo de dissolução. (c) Qual é maior, no caso do sulfato de lítio, a entalpia reticular ou a entalpia de hidratação?

8.36 A entalpia de solução do nitrato de amônio em água é positiva. (a) NH_4NO_3 dissolve-se endotermicamente ou exotermicamente?(b) Escreva a equação química do processo de dissolução. (c) Qual é maior, no caso do NH_4NO_3, a entalpia reticular ou a entalpia de hidratação?

8.37 Calcule o calor liberado ou absorvido quando 10,0 g de (a) NaCl; (b) NaI; (c) $AlCl_3$; (d) NH_4NO_3 dissolvem-se em 100. g de água. Imagine que as entalpias de solução da Tabela 8.6 são aplicáveis e que a capacidade calorífica específica da solução é 4,18 $J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$.

8.38 Determine a mudança de temperatura quando 10,0 g de (a) KCl; (b) $MgBr_2$; (c) KNO_3; (d) NaOH, dissolvem-se em 100. g de água. Imagine que a capacidade calorífica específica da solução é 4,18 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}g^{-1}$ e que as entalpias de solução da Tabela 8.6 são aplicáveis.

8.39 Examine as entalpias de solução de LiCl, NaCl e AgCl na Tabela 8.6. Identifique e explique as tendências que você encontrar. Compare as tendências nas entalpias de solução com as tendências nas solubilidades desses sais e explique uma eventual relação entre solubilidade e ΔH_{sol}.

8.40 Examine as entalpias de solução de NaF, NaCl, NaBr e NaI na Tabela 8.6. Identifique e explique a tendência da entalpia de solução de variar, de cima para baixo, no grupo dos halogenetos.

Propriedades Coligativas

8.41 Calcule (a) a molalidade do cloreto de sódio em uma solução preparada por dissolução de 25,0 g NaCl em 500,0 g de água; (b) a massa (em gramas) de NaOH que deve ser misturada com 345 g de água para preparar 0,18 *m* NaOH(aq); (c) a molalidade da uréia, $CO(NH_2)_2$, em uma solução preparada por dissolução de 0,978 g de uréia em 285 mL de água.

8.42 Calcule (a) a molalidade de KOH em uma solução preparada por dissolução de 13,72 g KOH em 75,0 g de água; (b) a massa (em gramas) de etilenoglicol, HOC_2H_4OH, que deve ser adicionada a 1,5 kg de água para preparar 0,44 *m* HOC_2H_4OH(aq); (c) a molalidade de uma solução de HCl em água, 3,89% em massa.

8.43 A densidade de uma solução de K_3PO_4 em água, 5,00% em massa, é 1,043 $g.cm^{-3}$. Determine (a) a molalidade; (b) a molaridade do fosfato de potássio na solução.

8.44 Calcule a concentração de cada uma das seguintes soluções: (a) a molalidade de 13,63 g de sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, dissolvida em 612 mL de água; (b) a molalidade de CsCl em uma solução 10,00% em massa, em água; (c) a molalidade de acetona em uma solução em água em que a fração molar da acetona é 0,197.

8.45 Calcule a concentração de cada uma das seguintes soluções: (a) a molalidade dos íons cloreto em uma solução de cloreto de magnésio em água, na qual x_{MgCl_2} é 0,0120; (b) a molalidade de 6,75 g de hidróxido de sódio dissolvido em 325 g de água; (c) a molalidade de 15,00 M HCl(aq) cuja densidade é 1,0745 $g{\cdot}cm^{-3}$.

8.46 Calcule a concentração de cada uma das seguintes soluções: (a) a molalidade dos íons cloreto em uma solução de cloreto de ferro(III) em água, na qual x_{FeCl_3} é 0,0205; (b) a molalidade dos íons hidróxido em uma solução preparada por dissolução de 9,25 g de hidróxido de bário em 183 g de água; (c) a molalidade de 12,00 M NH_3(aq) cuja densidade é 0,9519 $g{\cdot}cm^{-3}$.

8.47 (a) Calcule a massa de $CaCl_2{\cdot}6H_2O$ necessária para preparar 0,125 *m* $CaCl_2$(aq) usando 500 g de água. (b) Que massa de $NiSO_4{\cdot}6H_2O$ deve ser dissolvida em 500 g de água para produzir 0,22 *m* $NiSO_4$(aq)?

8.48 Uma solução 10,0% em massa de H_2SO_4(aq) tem densidade 1,07 $g{\cdot}cm^{-3}$. (a) Quantos mililitros de solução contêm 8,37 g H_2SO_4? (b) Qual é a molalidade de H_2SO_4 na solução? (c) Que massa (em gramas) de H_2SO_4 está em 250. ml da solução?

8.49 Calcule a pressão de vapor do solvente em cada uma das seguintes soluções. Use a Tabela 8.3 para encontrar a pressão de vapor da água em (a) uma solução em água, em 100.°C, na qual a fração molar da sacarose é 0,100; (b) uma solução em água, em 100°C, na qual a molalidade da sacarose é 0,100 $mol{\cdot}kg^{-1}$.

8.50 Qual é a pressão de vapor do solvente em cada das seguintes soluções: (a) a fração molar de glicose é 0,050 em uma solução em água, em 80.°C; (b) uma solução em água, em 25°C, é 0,10 *m* em uréia, $CO(NH_2)_2$, um não-eletrólito? Use os dados da Tabela 8.3 para obter a pressão de vapor da água em várias temperaturas.

8.51 (a) Calcule a pressão de vapor de uma solução 2,50% em massa de etilenoglicol em água, HOC_2H_4OH, em 0°C. (b) Qual é a pressão de vapor de 0,155 *m* NaOH(aq), em 80.°C? (c) Determine a *mudança* na pressão de vapor da água quando 5,95 g de uréia, $CO(NH_2)_2$, dissolve-se em 100. g de água, em 10°C. Veja os dados na Tabela 8.3.

8.52 (a) Calcule a *mudança* na pressão de vapor, em relação à da água pura, de uma solução em água, em 40.°C, na qual a fração molar da frutose é 0,33. (b) Determine a pressão de vapor de uma solução de fluoreto de magnésio saturada, em 20.°C. A solubilidade de MgF2, em 20.°C, é 8 mg/100. g de água. (c) Qual é a pressão de vapor de uma solução 0,025 *m* $Fe(N0_3)_3$, em 0°C? Veja os dados na Tabela 8.3.

8.53 Quando 8,05 g de um composto X, desconhecido, foi dissolvido em 100 g de benzeno, a pressão de vapor do benzeno diminuiu de 100,0 Torr para 94,8 Torr, em 26°C. Quais são (a) a fração molar e (b) a massa molar de X?

8.54 O ponto de ebulição normal do etanol é 78,4°C. Quando 9,15 g de um não-eletrólito solúvel dissolve-se em 100. g de etanol, a pressão de vapor da solução naquela temperatura é 7,40 × 102 Torr. (a) Quais são as frações molares de etanol e de soluto? (b) Qual é a massa molar do soluto?

8.55 Estime a elevação do ponto de ebulição e os pontos de ebulição normais de (a) 0,10 *m* $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq); (b) 0,22 *m* NaCl(aq); (c) solução saturada de LiF, em 100.°C, (a solubilidade de LiF é 230. mg/100. g de água, a 100.°C). Imagine que os compostos iônicos sofrem dissociação completa.

8.56 Estime a elevação do ponto de ebulição e os pontos de ebulição normais de (a) 0,22 *m* $CaCl_2$(aq); (b) uma solução saturada de Li_2CO_3, de solubilidade 0,72 g/100. g de água, em 100.°C; (c) $CO(NH_2)_2$(aq), 1,7% em massa. Imagine que os compostos iônicos sofrem dissociação completa.

8.57 (a) Qual é o ponto de ebulição normal de uma solução em água cuja pressão de vapor é 751 Torr, em 100.°C? (b) Determine o ponto de ebulição normal de uma solução de benzeno cuja pressão de vapor é 740. Torr, em 80,1°C, o ponto de ebulição normal do benzeno puro.

8.58 (a) Qual é o ponto de ebulição normal de uma solução em água cujo ponto de congelamento é –1,04°C? (b) O ponto de congelamento de uma solução de benzeno é 2,0°C. O ponto normal de congelamento do benzeno é 5,5°C. Qual é o ponto de ebulição normal esperado da solução? O ponto de ebulição normal do benzeno é 80,1°C.

8.59 Uma amostra de 1,05 g de um composto molecular é dissolvida em 100. g de tetracloro-metano (tetracloreto de carbono). O ponto de ebulição normal da solução é 61,51°C e o ponto de ebulição normal de CCl_4 é 61,20°C. Qual é a massa molar do composto?

8.60 Quando 2,25 g de um composto desconhecido foi dissolvido em 150. g de ciclo-hexano, o ponto de ebulição aumentou 0,481°C. Determine a massa molar do composto.

8.61 Estime o abaixamento do ponto de congelamento e o ponto de congelamento de cada uma das soluções do Exercício 8.55 (a solubilidade de LiF próximo a 0°C é 120. mg/100. g de água).

8.62 Estime o abaixamento do ponto de congelamento e o ponto de congelamento de cada uma das soluções do Exercício 8.56 (a solubilidade de Li_2CO_3 próximo a 0°C é 1,54 mg/100. g de água).

8.63 Uma solução que contém 1,14 g de uma substância molecular dissolvida em 100. g de cânfora congela em 176,9°C. Qual é a massa molar da substância?

8.64 Quando 1,32 g de um soluto apolar foi dissolvido em 50,0 g de fenol, o ponto de congelamento deste último abaixou 1,454°C. Calcule a massa molar do soluto.

8.65 (a) Qual seria o ponto de congelamento de uma solução de benzeno que ferve a 82,0°C? (b) Uma solução em água congela em −3,04°C. Qual é a molalidade da solução? Imagine que não ocorre dissociação do soluto. (c) O ponto de congelamento de uma solução em água que contém um não-eletrólito dissolvido em 200. g de água é −1,94°C. Quantos mols do soluto estão presentes?

8.66 (a) Uma solução de benzeno tem pressão de vapor 740. Torr, em 80,1°C. Qual é o ponto de congelamento esperado para a solução? (b) Quantos mols de $CO(NH_2)_2$ estão presentes em 120,0 g de água, sabendo que o ponto de congelamento da solução é −4,02°C? (c) Uma amostra de 1,0 g de uma proteína de massa molar $1,0 \times 10^5$ g·mol−1 dissolve em 1,0 kg de água. Qual é o ponto de congelamento esperado para a solução?

8.67 Um solução 1,00% NaCl(aq), em massa, tem ponto de congelamento −0,593°C. (a) Estime o fator *i* de van't Hoff a partir dos dados. (b) Determine a molalidade total de todas as espécies de soluto. (c) Calcule a percentagem de dissociação do NaCl nessa solução. (A molalidade calculada a partir do abaixamento do ponto de congelamento é a soma das molalidades dos pares de íons não-dissociados, dos íons Na^+ e dos íons Cl^-.)

8.68 Um solução 1,00% $MgSO_4$(aq) em massa tem ponto de congelamento −0,192°C. (a) Estime o fator *i* de van't Hoff a partir dos dados. (b) Determine a molalidade total de todas as espécies de soluto. (c) Calcule a porcentagem de dissociação do $MgSO_4$ nessa solução.

8.69 Determine o ponto de congelamento de uma solução em água de 0,10 $mol \cdot kg^{-1}$ de um eletrólito fraco que está 7,5% dissociado em dois íons.

8.70 Uma solução 0,124 *m* CCl_3COOH(aq) tem ponto de congelamento −0,423°C. Qual é a porcentagem de desprotonação do ácido?

8.71 Qual é a pressão osmótica, em 20°.C, de (a) 0,010 M $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq); (b) 1,0 M HCl(aq); (c) 0,010 M $CaCl_2$(aq)?

8.72 Qual das seguintes soluções tem a pressão osmótica mais alta, em 50°C: (a) 0,10 M KCl(aq); (b) 0,60 M $CO(NH_2)_2$(aq); (c) 0,30 M K_2SO_4(aq)? Justifique sua resposta calculando a pressão osmótica de cada solução.

8.73 Uma amostra de 0,40 g de um polipeptídeo dissolvida em 1,0 L de uma solução em água em 27°C, tem pressão osmótica 3,74 Torr. Qual é a massa molar do polipeptídeo?

8.74 Quando 0,10 g de insulina se dissolve em 0,200 L de água, a pressão osmótica é 2,30 Torr em 20.°C. Qual é a massa molar da insulina?

8.75 Uma amostra de 0,10 g de um polímero dissolvida em 0,100 L de tolueno tem pressão osmótica 5,4 Torr em 20.°C. Qual é a massa molar do polímero?

8.76 Uma solução preparada pela adição de 0,50 g de um polímero a 0,200 L de tolueno (metil-benzeno, um solvente comum) tem pressão osmótica 0,582 Torr em 20.°C. Qual é a massa molar do polímero?

8.77 Calcule a pressão osmótica, em 20.°C, de cada uma das seguintes soluções. Imagine que a dissociação dos solutos iônicos é completa. (a) 0,050 M $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq); (b) 0,0010 M NaCl(aq); (c) uma solução saturada em água de AgCN de solubilidade $2,3 \times 10^{-5}$g/100 g de água.

8.78 Calcule a pressão osmótica, em 20.°C, de cada uma das seguintes soluções. Imagine que a dissociação dos compostos iônicos é completa. (a) $3,0 \times 10^{-3}$ M $C_6H_{12}O_6$(aq); (b) $2,0 \times 10^{-3}$ M $CaCl_2$(aq); (c) 0,010 M K_2SO_4(aq).

8.79 A catalase, uma enzima do fígado, é solúvel em água. A pressão osmótica de 10,0 mL de uma solução que contém 0,166 g de catalase é 1,2 Torr em 20.°C. Qual é a massa molar da catalase?

8.80 Medicamentos intravenosos são administrados freqüentemente em glicose, 5,0% em massa, $C_6H_{12}O_6$(aq). Qual é a pressão osmótica dessas soluções, em 37°C (temperatura do corpo)? Imagine que a densidade da solução é 1,0 $g \cdot mL^{-1}$.

Misturas Binárias Líquidas

8.81 O benzeno, C_6H_6, e o tolueno, $C_6H_5CH_3$, formam uma solução ideal. A pressão de vapor do benzeno é 94,6 Torr e a do tolueno, 29,1 Torr, em 25°C. Calcule a pressão de vapor de cada uma das seguintes soluções e a fração molar de cada substância na fase vapor acima das soluções: (a) 1,50 mol C_6H_6 misturados com 0,50 mol $C_6H_5CH_3$; (b) 15,0 g de benzeno misturados com 64,3 g de tolueno.

8.82 O hexano (C_6H_{14}) e o ciclo-hexano (C_6H_{12}) formam uma solução ideal. A pressão de vapor do hexano é 151 Torr e a do ciclo-hexano, 98 Torr, em 25,0°C. Calcule a pressão de vapor de cada uma das seguintes soluções e a fração molar de cada substância na fase vapor acima das soluções: (a) 0,25 mol C_6H_{14} misturados com 0,65 mol de C_6H_{12}; (b) 10,0 g de hexano misturados com 10,0 g de ciclo-hexano.

8.83 O 1,1-dicloro-etano, CH_3CHCl_2, tem pressão de vapor 228 Torr em 25°C. Na mesma temperatura, o 1,1-dicloro-tetrafluoro-etano, CF_3CCl_2F, tem pressão de vapor 79 Torr. Que massa de 1,1-dicloro-etano deve ser misturada com 100,0 g de 1,1-dicloro-tetrafluoro-etano para dar uma solução cuja pressão de vapor é 157 Torr a 25°C? Considere o comportamento ideal.

8.84 A butanona, $CH_3CH_2COCH_3$, tem pressão de vapor 100. Torr em 25°C. Na mesma temperatura, a propanona, CH_3COCH_3, tem pressão de vapor 222 Torr. Que massa de propanona deve ser misturada com 350,0 g de butanona para dar uma solução cuja pressão de vapor é 135 Torr? Considere o comportamento ideal.

8.85 De qual das seguintes misturas você esperaria um desvio positivo, um desvio negativo ou nenhum desvio (isto é, que formasse uma solução ideal) da lei de Raoult? Explique sua resposta. (a) metanol, CH_3OH, e etanol, CH_3CH_2OH; (b) HF e H_2O; (c) hexano, C_6H_{14}, e H_2O.

8.86 De qual das seguintes misturas você esperaria um desvio positivo, um desvio negativo ou nenhum desvio (isto é, que formasse uma solução ideal) da lei de Raoult? Explique sua resposta. (a) HBr e H_2O; (b) ácido fórmico, HCOOH, e benzeno; (c) ciclo-pentano, C_5H_{10}, e ciclohexano, C_6H_{12}.

8.87 O metanol (CH_3OH) e o etanol (C_2H_5OH) são solventes orgânicos comuns. Se a fração molar do CH_3OH em uma mistura dos dois solventes é 0,65, qual é a fração molar de cada componente no vapor em equilíbrio acima da mistura na temperatura do ambiente (25°C)? Veja a Tabela 8.2.

8.88 Em 75°C, a pressão de vapor do líquido puro A é 1,55 atm e a do líquido puro B é 0,65 atm. (a) Determine a composição da mistura dos líquidos, A e B, que ferve em 75°C e 1 atm. (Imagine que a solução é ideal.) (b) Qual é a composição do vapor resultante? (c) Qualitativamente, como mudarão a composição do líquido e do vapor à medida que a ebulição prossegue?

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

8.89 Complete as seguintes afirmações sobre o efeito das forças intermoleculares nas propriedades físicas de uma substância: (a) Quanto mais alto for o ponto de ebulição de um líquido, (mais fortes, mais fracas) serão suas forças intermoleculares. (b) As substâncias que têm forças intermoleculares fortes têm pressões de vapor (altas, baixas). (c) As substâncias cujas forças intermoleculares são fortes têm, tipicamente, tensões superficiais (altas, baixas). (d) Quanto mais alta for a pressão de vapor de um líquido, (mais fortes, mais fracas) serão suas forças intermoleculares. (e) Como o nitrogênio, N_2, tem forças intermoleculares (fortes, fracas), ele tem uma temperatura crítica (alta, baixa). (f) As substâncias cujas pressões de vapor são altas têm, correspondentemente, pontos de ebulição (altos, baixos). (g) Como a água tem ponto de ebulição relativamente alto, ela tem forças intermoleculares (fortes, fracas) e, correspondentemente, entalpia de vaporização (alta, baixa).

8.90 O peróxido de hidrogênio, H_2O_2, é um líquido viscoso cuja pressão de vapor é mais baixa do que a da água. Seu ponto de ebulição é 152°C. Explique as diferenças entre essas propriedades e as da água.

8.91 Explique o efeito que um aumento na temperatura tem sobre cada uma das seguintes propriedades: (a) viscosidade; (b) tensão superficial; (c) pressão de vapor; (d) velocidade de evaporação.

8.92 Explique como a pressão de vapor de um líquido é afetada por cada das seguintes mudanças de condições: (a) aumento da temperatura; (b) aumento da área superficial do líquido; (c) aumento do volume acima do líquido; (d) adição de ar ao volume acima do líquido.

8.93 O ponto de ebulição normal da água é 100°C. Suponha uma região ciclônica (uma região de baixa pressão) move-se para essa área. Descreva e explique o que acontece com o ponto de ebulição da água.

8.94 Uma bomba de vácuo está ligada a um frasco de água, em 0°C e 2 atm, e a pressão sobre o líquido é reduzida até 5 Torr. (a) Explique o que é observado durante o processo, usando o diagrama de fase da água da Figura 8.5 (b) Explique o que seria observado se a água estivesse em 50°C, em vez de 0°C.

8.95 Use os diagramas de fase dos Exercícios 8.17 e 8.18 e a Fig. 8.7 para responder as seguintes questões. (a) Será que o hélio sublima em temperaturas abaixo de 5 K? Na pressão atmosférica, será que a forma rômbica do enxofre converte-se em monoclínica antes que o sólido funda-se? (c) Que forma do enxofre, rômbica ou monoclínica, é mais estável na temperatura normal? (d) Que forma do enxofre é mais estável em 100°C e 1 atm? (e) Será que o diamante sublima em temperaturas elevadas?

8.96 Uma massa de ar é saturada com vapor de água em 10.°C. Sabendo que, em 10.°C, a pressão de vapor da água é 9,21 Torr, explique o que acontece à água que está na massa de ar se ela encontrar (a) uma frente atmosférica morna; (b) uma frente fria.

8.97 A umidade relativa em uma temperatura particular é definida como

$$\text{Humidade relativa} = \frac{\text{pressão parcial da água}}{\text{pressão de vapor da água}} \times 100\%$$

A Tabela 8.3 lista a pressão de vapor da água em várias temperaturas. (a) Qual é a umidade relativa, em 30.°C, quando a pressão parcial de água é 25,0 Torr? (b) Explique o que seria observado se a temperatura do ar caísse até 25°C.

8.98 Às 17h, o boletim meteorológico mostra que a temperatura ambiente é 94°F (34°C) e que a umidade relativa (veja o Exercício 8.97) é 64%. Espera-se uma noite com a temperatura de 77°F (25°C). Pode-se prever névoa ou orvalho? Explique seu raciocínio.

8.99 A temperatura da água no Golfo do México pode atingir 30.°C ao longo da costa durante o verão. Use a Tabela 8.3 para calcular a pressão de vapor da água do mar naquela temperatura, em 100.°C e em 0°C, considerando que uma solução 0,50 *m* NaCl(aq) simula a água do mar.

8.100 Explique, em termos de eventos a nível molecular, por que um soluto aumenta o ponto de ebulição e abaixa o ponto de congelamento de uma solução.

8.101 Os químicos orgânicos usavam medidas de ponto de congelamento e de ponto de ebulição para determinar as massas molares dos compostos que sintetizavam. Quando 0,30 g de um soluto não-volátil é dissolvido em 30,0 g CCl_4, o ponto de ebulição da solução é 77,19°C. Qual é a massa molar do composto?

8.102 Imagine que 10,0 g de um composto orgânico usado como um componente de bolas de naftalina se dissolve em 80,0 g de benzeno. O ponto de congelamento da solução é 1,20°C. (a) Qual é a massa molar aproximada do composto orgânico? (b) A análise elementar daquela substância indicou que a fórmula empírica é C_3H_2Cl. Qual é sua fórmula molecular? (c) Use as massas atômicas da Tabela Periódica para calcular uma massa molar mais precisa para o composto.

8.103 Durante a determinação da massa molar usando o abaixamento do ponto de congelamento, é possível cometer os seguintes erros (dentre outros). Em cada caso, prediga se o erro resultaria em uma massa molar maior ou menor do que a massa molar verdadeira. (a) Havia pó na balança, fazendo a massa de soluto parecer maior do que na verdade era. (b) A água foi medida por volume, assumindo a densidade de 1,00 $g{\cdot}cm^{-3}$, mas a água estava morna e era menos densa. (c) O termômetro não foi calibrado com precisão e a temperatura do ponto de congelamento era de fato 0,5°C mais alta do que a registrada. (d) A solução não foi agitada o suficiente e o soluto não se dissolveu totalmente.

8.104 A análise elementar do hormônio epinefrina deu 59,0% de carbono, 26,2% de oxigênio, 7,15% de hidrogênio e 7,65% de nitrogênio, em massa. Quando 0,64 g de epinefrina foram dissolvidos em 36,0 g de benzeno, o ponto de congelamento abaixou 0,50°C. (a) Determine a fórmula empírica da epinefrina. (b) Qual é a massa molar da epinefrina? (c) Deduza a fórmula molecular da epinefrina.

8.105 Interprete os seguintes versos de Coleridge, de *A Rima do Marinheiro Antigo:*

> Água, água, em todo lugar,
> E todas as bordas do navio encolheram.
> Água, água, em todo lugar,
> Nenhuma gota para beber.

8.106 A pressão de vapor do etanol, em 25°C, é 58,9 Torr. Uma amostra de vapor de etanol, em 25°C, cuja pressão parcial é 58,9 Torr, está em equilíbrio com uma quantidade muito pequena de etanol líquido em um recipiente de 10,0 L que também contém ar seco, em uma pressão total igual a 750 Torr. O volume do recipiente é então reduzido, em temperatura constante, até 5,0 L. (a) Qual é a pressão parcial do etanol no volume menor? Explique seu raciocínio. (b) Qual é a pressão total da mistura?

8.107 A reação $Ca(HCO_3)_2(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$ ocorre durante a formação de estalagmites e estalactites em cavernas. O hidrogenocarbonato de cálcio solúvel escorre com a água no sólido até que um espaço de ar é encontrado. Use a lei de Henry e os princípios de solubilidade para explicar a formação das estalagmites e estalactites, cujo componente principal é o carbonato de cálcio.

8.108 Qual é a pressão osmótica, na temperatura indicada, de cada uma das seguintes soluções em água? Imagine que a densidade de cada solução é 1,00 $g{\cdot}cm^{-3}$. (a) Uma solução saturada de Li_2CO_3 cuja solubilidade é 1,54 g/100. g H_2O a 0°C; (b) uma solução cuja pressão de vapor é 751 Torr a 100.°C; (c) uma solução cujo ponto de ebulição é 101°C.

8.109 A altura da coluna de líquido que pode ser mantida por uma determinada pressão é inversamente proporcional a sua densidade. Uma solução de 0,010 g de uma proteína em 10. mL de água, em 20.°C, tem a elevação de 5,22 cm no aparato da Fig. 8.31. Imagine que a densidade da solução é 0,998 $g{\cdot}cm^{-3}$ e a densidade do mercúrio, 13,6 $g{\cdot}cm^{-3}$. (a) Qual é a massa molar da proteína? (b) Qual é o ponto de congelamento da solução? (c) Que propriedade coligativa é melhor para medir a massa molar dessas moléculas grandes? Justifique sua resposta.

8.110 Uma solução 0,020 M $C_6H_{12}O_6(aq)$ (glicose) é separada de uma solução 0,050 M $CO(NH_2)_2(aq)$ (uréia) por uma membrana semipermeável, em 25°C. (a) Que solução tem a pressão osmótica mais alta? (b) Que solução se torna mais diluída com a passagem de moléculas H_2O pela membrana? (c) A que solução uma pressão externa deveria ser aplicada para manter o equilíbrio no fluxo de moléculas H_2O pela membrana? (d) Que pressão externa (em atm) deveria ser aplicada na parte (c)?

8.111 (a) Uma solução de um soluto não-volátil em benzeno tem pressão de vapor 740. Torr em 80,1°C. Qual é a pressão osmótica dessa solução em 20.°C? Imagine que a densidade da solução é igual à do benzeno, 0,88 $g.cm^{-3}$. (b) O ponto de congelamento de uma outra solução de benzeno é 5,4°C. Determine a pressão osmótica dessa solução em 10.°C. (c) Determine a altura até a qual a osmose forçaria a solução em parte (b) a subir em um arranjo como o da Fig. 8.31. A densidade do mercúrio é 13,6 $g{\cdot}cm^{-3}$. Veja o Exercício 8.109 para outras informações.

8.112 Uma amostra contendo 155 mg de uma proteína purificada é dissolvida em 10,0 mL de etanol. Essa solução é, então, colocada em um aparelho para medir a pressão osmótica e sobe até 32,5 cm acima do nível de etanol puro. O experimento foi executado em 1 atm e 298 K. A densidade do etanol, em 298 K, é 0,79 $g{\cdot}cm^{-3}$. Qual é a massa molar da proteína? Imagine que a densidade da solução é igual à do etanol puro. Veja o Exercício 8.109.

8.113 As propriedades coligativas podem dar informações sobre as propriedades das soluções e também sobre as propriedades dos solutos. O ácido acético, CH_3COOH, por exemplo, comporta-se diferentemente em dois solventes (a) O ponto de congelamento de uma solução 5,00%, em massa, de ácido acético em água é −1,72°C. Qual é a massa molar do soluto? Explique uma eventual discrepância entre a massa molar experimental e a massa molar esperada. (b) O ponto de congelamento associado com uma solução 5,00%, em massa, de ácido acético em benzeno é 2,32°C. Qual é a massa molar experimental do soluto em benzeno? O que você pode concluir sobre a natureza do ácido acético no benzeno?

8.114 (a) Derive, a partir dos dados do Apêndice 2A e da Tabela 6.3, uma forma numérica da equação de Clausius-Clapeyron para o benzeno. (b) Use essa equação para construir um gráfico entre as quantidades apropriadas que forneça uma linha reta entre a pressão de vapor de a temperatura. (c) Estime o ponto de ebulição do benzeno quando a pressão externa é 0,655 atm. (d) Calcule $S_m°$ do vapor de benzeno.

8.115 (a) Derive, a partir dos dados do Apêndice 2A e da Tabela 6.3, uma forma numérica da equação de Clausius-Clapeyron para o metanol. (b) Use essa equação para construir um gráfico entre as quantidades apropriadas que forneça uma linha reta entre a pressão de vapor de a temperatura. (c) Estime a pressão de vapor do metanol em 0°C. (d) Estime o ponto de ebulição normal do metanol.

8.116 É prática padrão em laboratórios químicos destilar substâncias de ponto de ebulição alto sob pressão reduzida. O ácido tricloro-acético tem entalpia padrão de vaporização 57,814 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ e entropia padrão de vaporização 124 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Use essas informações para determinar a pressão necessária para destilar o ácido tricloro-acético em 80.°C.

8.117 A pressão de vapor do cloreto-difluoreto de fosforila ($OPClF_2$) foi medida em função da temperatura:

Temperatura (K)	Pressão de vapor (Torr)
190,0	3,2
228	68
250,0	240,0
273	672

(a) Faça um gráfico de ln P contra T^{-1} (isso pode ser feito com a ajuda de um computador ou uma calculadora gráfica que possa ajustar os dados por mínimos quadrados). (b) Use o gráfico (ou a equação linear derivada) da parte (a) para determinar a entalpia padrão de vaporização de $OPClF_2$; (c) para determinar a entropia padrão de vaporização de $OPClF_2$; e (d) o ponto de ebulição normal de $OPClF_2$. (e) Se a pressão de uma amostra de $OPClF_2$ for reduzida até 15 Torr, em que temperatura a amostra ferverá?

8.118 Use fontes da literatura para encontrar a pressão e as temperaturas críticas do metano, da metilamina (CH_3NH_2), da amônia e do tetrafluoro-metano. Discuta a conveniência de usar cada um desses solventes na extração supercrítica, na temperatura ambiente, dentro de uma autoclave que pode resistir a pressões de até 100 atm.

8.119 Use fontes da literatura para encontrar as temperaturas críticas dos hidrocarbonetos gasosos metano, etano, propano e butano. Explique as tendências observadas.

8.120 Imagine um aparelho em que A e B são dois balões de 1 L ligados por uma torneira C. O volume interno da torneira é desprezível. Inicialmente, A e B são evacuados, a torneira C é fechada e 1,50 g de dietil-éter, $C_2H_5OC_2H_5$, são admitidos no balão A. A pressão de vapor do dietil-éter é 57 Torr em −45°C, 185 Torr em 0°C, 534 Torr em 25°C, e desprezível abaixo de −86°C. (a) Se a torneira permanece fechada e o balão entra em equilíbrio em −45°C, qual será a pressão do dietil-éter no balão A? (b) Se a temperatura aumenta até 25°C, qual será a pressão do dietil-éter no balão? (c) Se a temperatura do aparelho volta a −45°C e a torneira C é aberta, qual será a pressão do dietil-éter no aparelho? (d) Se o balão A é mantido em −45°C e o balão B é resfriado com nitrogênio líquido (ponto de ebulição, −196°C) com a torneira aberta, que mudanças ocorrerão no aparelho? Considere o comportamento ideal.

8.121 O aparelho do Exercício 8.120 foi evacuado novamente. 35,0 g de clorofórmio, $CHCl_3$, são admitidos no balão A e 35,0 g de acetona, CH_3COCH_3, no balão B. O sistema entra em equilíbrio em 25°C, com a torneira fechada. As pressões de vapor do clorofórmio e da acetona, em 25°C, são 195 Torr e 222 Torr, respectivamente. (a) Qual é a pressão em cada balão no equilí-

brio? (b) A torneira é aberta. Qual será a composição final das fases gás e líquido em cada balão quando o equilíbrio for atingido? Considere o comportamento ideal. (c) Soluções de acetona e clorofórmio têm desvios negativos da lei de Raoult. Como esse comportamento afetaria as respostas dadas na parte (b)?

8.122 O pentano é um líquido cuja pressão de vapor é 512 Torr, em 25°C. Na mesma temperatura, a pressão de vapor do hexano é só 151 Torr. Que composição deve ter a fase líquida de uma mistura para que a composição da fase vapor tenha as mesmas quantidades de pentano e hexano?

8.123 O aparelho do Exercício 8.120 foi evacuado. Um estudante colocou 15,0 mL de uma solução 15 *m* de sacarose dissolvida em etanol no balão A. No balão B, o estudante colocou 15,0 mL de etanol puro. (a) Descreva qualitativamente as alterações que ocorrem no sistema quando a torneira é aberta e o sistema entra em equilíbrio em 25°C. (b) Qual é a pressão final do aparelho quando ele atinge o equilíbrio? A pressão de vapor do etanol é 58,9 Torr em 25°C.

8.124 O aparelho do Exercício 8.120 foi evacuado. Um estudante colocou 15,0 g de uma solução 0,15 *m* de sacarose dissolvida em etanol no balão A. No balão B, o estudante colocou 15,0 g de uma solução 0,050 *m* de sacarose em etanol. (a) Descreva qualitativamente as alterações que ocorrem no sistema quando a torneira é aberta e o sistema entra em equilíbrio em 25°C. (b) Quais são as concentrações das soluções em cada balão e a pressão final do aparelho quando ele atinge o equilíbrio? A pressão de vapor do etanol é 58,9 Torr, em 25°C, e a da sacarose é desprezível. A densidade do etanol é 0,816 $g \cdot cm^{-3}$.

Media Link

8.125 Use o Gráfico Vivo da Equação de Clausius-Clapeyron no *site* deste livro para lançar no mesmo conjunto de eixos as linhas para ΔH_{vap} = 15 kJ, 20. kJ 25 kJ e 30. kJ. A pressão de vapor de um líquido é mais sensível a variações de temperatura quando ΔH_{vap} é pequeno ou grande? Explique suas conclusões.

8.126 As resinas acrílicas são materiais poliméricos usados para fabricar agasalhos quentes e leves. A pressão osmótica de uma solução preparada por dissolução de 47,7 g de uma resina acrílica em água suficiente para 500. mL de solução é 0,325 atm em 25°C. (a) Qual é a massa molar média do polímero? (b) Quantos monômeros, em média, tem a cadeia da molécula? A unidade repetitiva dessa resina acrílica tem fórmula $-CH_2CH(CN)-$. (c) Qual é a pressão de vapor da solução se a pressão de vapor da água pura, em 25°C, é 0,0313 atm? (A densidade da solução é 1,00 $g \cdot cm^{-3}$, aproximadamente.) (d) Que técnica (osmometria ou o abaixamento da pressão de vapor) você preferiria usar para a determinação de massas molares muito altas como as dessas resinas acrílicas? Por quê?

8.127 A massa molar média de uma amostra de polipropileno foi determinada pela medida da pressão osmótica de 500. mL de uma solução de 3,16 g de polipropileno em benzeno. A pressão de 0,0112 atm foi alcançada em 25°C. (a) Qual é a massa molar média do polímero? (b) Quantos monômeros propeno, com fórmula $-CH(CH_3)CH_2-$, foram usadas, em média, para formar uma cadeia da molécula? (c) Se essa amostra fosse formada apenas por cadeias lineares e se as distâncias carbono-carbono fossem próximas de seu valor médio, qual seria o comprimento médio da cadeia?

8.128 Um par de amino-ácidos é separado em uma coluna cuja fase estacionária está saturada com água. O solvente de arraste é metanol, CH_3OH. Quanto mais polar for o ácido, mais fortemente ele será absorvido pela fase estacionária. Os amino-ácidos que foram separados nessa coluna são (a) $HOOCCHNH_2CH_2COOH$ e (b) $HOOCCHNH_2CH(CH_3)_2$. Que amino-ácido deve ter o maior valor de fator de capacidade, *k*? Explique seu raciocínio. Recorra à Técnica Principal 4 que segue estes exercícios.

8.129 Os compostos A e B foram extraídos de uma amostra do solo de Marte. Uma mistura de 0,52 mg de A e 2,30 mg de B, em 1,00 mL de solução foi separada através de cromatografia com gás. As áreas dos dois picos eram 5,44 cm^2 para A e 8,72 cm^2 para B. Uma segunda solução continha um extrato com uma quantidade desconhecida de A. Para determinar a concentração de A na solução, 2,00 mg de B foi acrescentado a 2,0 mL da solução, que foi, então, introduzida em um cromatógrafo a gás. Foram medidas áreas de pico de 3,52 cm^2 para A e 7,58 cm^2 para B. Qual é a concentração de A na segunda solução? Recorra à Técnica Principal 4 que segue estes exercícios.

8.130 O naftaleno puro líquido congela em 80,2°C, em 1 atm. Quando 1,00 mol de qualquer soluto não-eletrólito dissolve em 1,00 kg de naftaleno, o novo ponto de congelamento da solução (em 1 atm) é 73,2°C. Quando 14,8 g de enxofre dissolvem em 575 g de naftaleno, o novo ponto de congelamento da solução é 79,5°C. Quais são a massa molar e a fórmula molecular das espécies de enxofre em solução?

8.131 O sangue humano tem pressão osmótica, relativa à água, aproximadamente igual a 7,7 atm, na temperatura do corpo (37°C). Soluções intravenosas de glicose ($C_6H_{12}O_6$) são freqüentemente administradas em hospitais. Se um técnico deve misturar 500. mL de uma solução de glicose para um paciente, que massa de glicose deve ser usada?

8.132 Qual dos seguintes líquidos deve ter a maior pressão de vapor, a 0°C: octano, $CH_3(CH_2)_6CH_3$, pentano, $CH_3(CH_2)_3CH_3$, ou neopentano, 2,2-dimetil-propano, $C(CH_3)_4$? Justifique sua resposta.

8.133 Qual é o volume de 0,010 M NaOH(aq) necessário para reagir completamente com 30. g de uma solução de ácido acético, em água, na qual a fração molar do ácido acético é 0,15?

8.134 A análise por combustão da L-carnitina, um composto orgânico que, se acredita, aumenta a força muscular, indicou 52,16% C, 9,38% H, 8,69% N e 29,78% O. A pressão osmótica de 100,0 mL de uma solução de 0,322 g de L-carnitina é 0,501 atm, em 32°C. Imaginando que a L-carnitina não desprotona em metanol, determine (a) a massa molar da L-carnitina; (b) a fórmula molecular da L-carnitina.

8.135 A análise elementar da adrenalina indicou 59,0% de carbono, 26,2% de oxigênio, 7,10% de hidrogênio e 7,60% de nitrogênio em massa. Quando 0,64 g de adrenalina dissolveram em 36,0 g de benzeno, o ponto de congelamento caiu 0,50°C. (a) Determine a fórmula empírica da adrenalina. (b) Qual é a massa molar da adrenalina? (d) Deduza a fórmula molecular da adrenalina.

8.136 A amônia líquida é um solvente polar no qual compostos orgânicos polares são solúveis. Entretanto, como o momento de dipolo da amônia é menor do que o da água, a amônia não solvata os íons tão bem como a água. Em conseqüência, os únicos compostos iônicos solúveis em amônia são os que têm caráter covalente apreciável. Prediga que composto em cada par é o mais solúvel em amônia: (a) CH_4, CH_3OH; (b) KCL, KI; (c) LiBr, CsBr

8.137 As moléculas do pentanol, um composto orgânico cuja fórmula é $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, têm uma cadeia de hidrocarbono, apolar, de comprimento médio ligada a um grupo –OH, polar. O pentanol é insolúvel em água. Na presença de surfactantes, entretanto, as moléculas dos três compostos formam uma estrutura em camadas que suspende o pentanol na água. Proponha uma estrutura para as camadas, descrevendo o arranjo da água, do pentanol e das moléculas de detergente.

Técnica Principal 4 Cromatografia

Como o aroma de uma flor pode se originar de centenas de diferentes compostos, é difícil para os fabricantes de perfumes imitar as essências florais. O estabelecimento das identidades e quantidades relativas dos componentes de uma fragrância era impossível até o desenvolvimento da cromatografia. Técnicas relacionadas são utilizadas em laboratórios forenses, para comparar amostras de fluidos, por produtores de alimentos que necessitam testar a qualidade dos produtos, e, em Marte, para buscar evidências de vida. Todas estas técnicas usam diferenças muito pequenas nas forças intermoleculares para separar compostos.

(a) (b)

FIGURA 1 Duas etapas da separação de uma mistura de dois componentes por cromatografia em papel. (a) Antes da separação. (b) Depois da separação. Os valores relativos das distâncias *a* e *b* são usados para identificar os componentes.

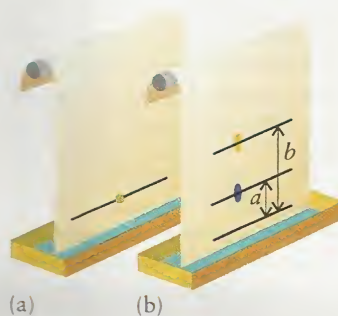
Extração com Solvente

Se uma solução de um composto em água for agitada com outro líquido *imiscível* (mutuamente insolúvel) com água, um pouco do composto pode se dissolver no outro solvente. Por exemplo, iodo molecular, I_2, é pouco solúvel em água, mas muito solúvel em tetracloro-metano, CCl_4, que é imiscível com água. Quando o tetracloro-metano é adicionado à água que contém iodo, a maior parte do iodo se dissolve em CCl_4. Dizemos que o soluto *se particiona* entre os dois solventes. A *extração por solvente* é usada para obter sabores e aromas das plantas a partir de pastas aquosas da planta moída.

Em alguns casos, os próprios sólidos são submetidos à extração por solvente. Por exemplo, um processo para descafeinizar o café é misturar os grãos com carvão ativado e passar sobre a mistura um jato de alta pressão de "dióxido de carbono supercrítico" (dióxido de carbono em alta pressão e acima da temperatura crítica), em aproximadamente 90°C. Um solvente supercrítico é um fluido altamente móvel com viscosidade muito baixa. O dióxido de carbono remove preferencialmente a cafeína, muito solúvel, sem extrair os agentes flavorizantes, e evapora sem deixar um resíduo nocivo.

Cromatografia Líquida

No início do século XX, o botânico russo M.S. Tsvet encontrou uma maneira de separar os vários pigmentos de flores e folhas. Ele moeu as plantas e dissolveu os pigmentos e, então, despejou a solução no topo de um tubo vertical cheio de giz moído. Os diferentes pigmentos percorreram a coluna de giz em diferentes velocidades, produzindo bandas coloridas no tubo e inspirando o nome *cromatografia* ("escrita em cores"). A separação ocorreu porque o giz absorveu os diferentes pigmentos em diferentes graus.

A cromatografia é um das maneiras mais poderosas e mais usadas na separação de misturas, porque ela é, com freqüência, muito barata e pode fornecer informações quantitativas e qualitativas. O método mais simples é a *cromatografia em papel*. Uma gota de solução é colocada na parte inferior de um suporte absorvente, como uma tira de papel, que é chamada de *fase estacionária*. Um solvente, chamado de *fase móvel*, é adicionado abaixo da mancha e o solvente é absorvido pelo suporte. À medida que o solvente atravessa o suporte, os materiais da mancha começam a viajar para cima, em velocidades que dependem de quão fortemente eles são adsorvidos pelo suporte (Fig. 1). Na *adsorção*, o soluto adere à superfície. De certo modo, ocorre extração contínua entre o suporte e o solvente, que é chamado de *solvente transportador*. Os solutos que são atraídos mais fortemente pelo solvente do que pelo suporte são os que se movem mais rapidamente. Cada substância é identificada por seu *fator de capacidade, k*, o tempo relativo que ela gasta em cada fase:

$$k = \frac{\text{tempo em fase estacionária}}{\text{tempo em fase móvel}}$$

Quanto mais fortemente o soluto é adsorvido na fase estacionária, mais tempo ele gastará na viagem pelo suporte e maior será o valor de k. O valor de k é normalmente determinado medindo-se quanto o soluto se eleva ou viaja em relação ao próprio solvente.

Os mesmos conceitos se aplicam à *cromatografia em coluna*, em que a fase estacionária é normalmente formada por pequenas partículas de sílica, SiO_2, ou alumina, Al_2O_3. Essas substâncias não são muito reativas e suas superfícies são especialmente preparadas para aumentar a sua capacidade de adsorver os solventes. A coluna é saturada com o solvente e um pequeno volume de uma solução que contém os solutos é colocado no topo da coluna. Em seguida, mais solvente é colocado na coluna. Os solutos viajam lentamente de cima para baixo na coluna e são *eluídos* (removidos como frações) no fim da coluna (Fig. 2). Se a fase móvel é menos polar do que a fase estacionária, os solutos menos polares são eluídos primeiro e, os mais polares, depois.

Para melhorar a separação dos solutos de uma mistura, foi desenvolvida a *cromatografia líquida de alta eficiência* (HPLC). Nesta técnica, a fase móvel é forçada, sob pressão, através de uma coluna estreita e longa, o que produz uma separação excelente em tempo relativamente curto. A HPLC tornou-se a principal técnica de monitoração no uso de drogas terapêuticas e na detecção de abuso de drogas. Ela também é usada para separar os compostos que contribuem para a fragrância das flores.

FIGURA 2 Um experimento de cromatografia em coluna. A mistura (à esquerda) é colocada no topo da coluna e desce, separando-se em bandas à medida que o solvente passa pelo suporte.

TESTE TP4.1A Um par de amino-ácidos foi separado em uma coluna na qual a fase estacionária está saturada com água e o solvente transportador é o metanol, CH_3OH. Quanto mais polar for o ácido, mais fortemente ele é adsorvido pela fase estacionária. Os amino-ácidos que foram separados nessa coluna são: (a) $HOOCCH(NH_2)CH_2OH$ e (b) $HOOCCH(NH_2)CH_3$. Que amino-ácido você esperaria que tivesse o maior fator de capacidade k? Explique seu raciocínio.

[*Resposta*: O composto (a) tem mais grupos polares, porque tem um grupo –OH, e será, então, retido mais tempo na coluna.]

TESTE TP4.1B Cátions inorgânicos podem ser separados por cromatografia líquida segundo sua capacidade de formar complexos com íons cloreto. Para a separação, a fase estacionária é saturada com água e o solvente transportador é uma solução de HCl em acetona. As solubilidades relativas dos seguintes cloretos em ácido clorídrico concentrado são $CuCl_2 > CoCl_2 > NiCl_2$. Prediga os valores relativos do fator de capacidade, k, dos três sais.

Cromatografia com Gás

Compostos voláteis podem ser separados pela *cromatografia com gás*, em que a fase móvel é, usualmente, um gás relativamente não-reativo, como hélio, nitrogênio ou hidrogênio. Os princípios são os mesmos da cromatografia líquida, mas o resultado é apresentado freqüentemente como um *cromatograma*, e não uma série de amostras eluídas (Fig. 3). O cromatograma mostra quando cada soluto foi eluído, e as áreas dos picos indicam quanto de cada componente está presente. A identidade do soluto que produziu cada pico pode ser determinada comparando-se sua posição contra uma base de dados de compostos conhecidos.

Na *cromatografia de partição gás-líquido* (GLPC), a fase estacionária é um líquido que cobre as partículas do tubo ou as paredes dele. Geralmente, o tubo é muito estreito e longo, 100 m é um tamanho típico, e tem de ser enrolado em espiral (Fig. 4). Os solutos são separados, como na cromatografia líquida, por sua solubilidade relativa nas fases gás e líquido. Na *cromatografia de adsorção gás-sólido*, as partículas sólidas revestem o interior do tubo estreito. Os vapores do soluto são separados pela diferente atração às partículas sólidas. Em ambos os casos, a polaridade relativa determina as distâncias entre os picos.

À medida que o vapor deixa o tubo, os compostos na amostra são detectados por dispositivos, como os detectores térmicos de condutividade. Esses instrumentos medem continuamente a condutividade térmica (a capacidade de conduzir calor) do gás transportador, que se modifica quando um soluto está presente. As técnicas de detecção são muito sensíveis e permitem a detecção de pequenas quantidades de soluto. Muitas aplicações em monitoramento ambiental e forense têm sido desenvolvidas.

Cromatografia com Gás-Espectrometria de Massas

Alguns detetores podem oferecer informações adicionais sobre os solutos. Um exemplo é o *cromatógrafo a gás-espectrômetro de massas* (GC-MS), que produz um espectro de massas de cada componente, bem como suas massas e posições no cromatograma.* Esse poderoso sistema de detecção tem sido usado quando não se dispõe de amostras-padrão para ajudar a determinar as identidades dos solutos. Um feixe de íons bombardeia cada composto que sai do cromatógrafo. O composto se quebra em íons de diferentes massas e fornece um conjunto de picos estreitos ao invés de um só pico por composto. A quantidade relativa de cada fragmento é determinada e usada para ajudar a identificar o composto.
Os instrumentos GC-MS podem ser muito compactos e usados em equipamentos móveis. Um aparelho desse tipo foi usado no Viking Lander, o veículo usado na primeira missão em Marte para procurar compostos orgânicos que pudessem fornecer evidências de vida (nenhum foi encontrado).

Exercícios relacionados: 8.128 e 8.129.

*A espectrometria de massa é abordada em Técnica Principal 5, no Capítulo 18.

Heptaclor
Lindano
Aldrin
Dieldrin
Sinal do detetor
Tempo de eluição

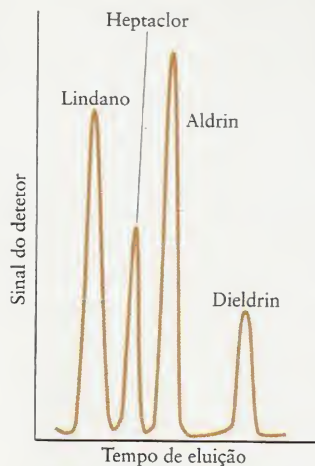



FIGURA 3 Um cromatograma (de um cromatógrafo a gás) de uma mistura de pesticidas de uma fazenda. A altura relativa dos picos indica a abundância relativa dos compostos.

Detetor
Gás carreador
Forno
Injeção da amostra
Coluna empacotada

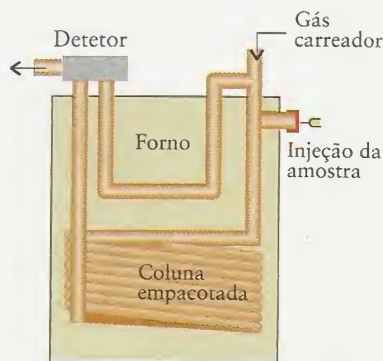



FIGURA 4 Um diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás. A coluna espiralada pode atingir até 100 m de comprimento.

Equilíbrios Químicos

9

Quais São as Idéias Importantes? As reações não vão até o fim. Elas continuam até que a composição da mistura de reação corresponda ao mínimo de energia livre. Essa composição é descrita por uma constante de equilíbrio característica da reação que depende da temperatura.

Por Que Precisamos Estudar este Assunto? O equilíbrio dinâmico para o qual todas as reações químicas tendem é um aspecto tão importante da química que os próximos quatro capítulos deste livro serão devotados a ele. Precisamos conhecer a composição de uma mistura de reação no equilíbrio porque ela nos diz que quantidade de produto devemos esperar. Para controlar o rendimento de uma reação, precisamos entender a base termodinâmica do equilíbrio e como a posição de equilíbrio é afetada por condições como a temperatura e a pressão. A resposta do equilíbrio a mudanças de condição tem importância econômica e biológica. A regulação do equilíbrio químico afeta o rendimento dos produtos dos processos industriais; as células vivas esforçam-se para evitar chegar ao equilíbrio.

O Que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Os conceitos de equilíbrio químico estão relacionados ao do equilíbrio físico (Seções 8.1 a 8.3). Como o equilíbrio químico depende da termodinâmica das reações químicas, precisamos conhecer a energia livre de reação (Seção 7.13) e a entalpia de reação (Seção 6.14). Os cálculos de equilíbrio químico dependem de um completo conhecimento da concentração molar (Seção G), da estequiometria da reação (Seção L) e das leis dos gases (Capítulo 4).

No início do século XX, a expectativa da eclosão da Primeira Guerra Mundial gerou uma desesperada necessidade por compostos de nitrogênio porque os nitratos, normalmente usados na agricultura, estavam sendo usados na fabricação de explosivos. Quase todos os nitratos usados para fertilizantes e explosivos eram extraídos de jazidas no Chile e o limitado suprimento não poderia atender à demanda. Além disso, as rotas de navegação eram vulneráveis a ataques, o que ameaçava cortar totalmente o suprimento. Embora o nitrogênio seja abundante no ar, os métodos usados na época para converter nitrogênio em seus compostos eram muito dispendiosos para serem usados em grande escala. Qualquer nação que pudesse desenvolver um processo econômico para **fixar** o nitrogênio atmosférico, isto é, combiná-lo com outros elementos, teria todos os compostos de nitrogênio que quisesse.

Os cientistas de ambos os lados do conflito estavam tentando insistentemente encontrar maneiras de fixar o nitrogênio. Por fim, contando com determinação, aplicação, e – como freqüentemente ocorre em pesquisa – um pouco de sorte, o químico alemão Fritz Haber encontrou uma forma econômica de utilizar o nitrogênio do ar e prover, desse modo, uma fonte abundante de compostos para a agricultura e os armamentos.

Uma dificuldade que Haber encontrou foi que as reações usadas para produzir compostos a partir do nitrogênio não vão até o fim e param em um estado de equilíbrio: uma parte dos reagentes permanece. Para obter a máxima conversão de nitrogênio em seus compostos, Haber tinha de entender como uma reação se aproxima do equilíbrio e eventualmente o atinge, e, então, usar esse conhecimento – como veremos na Seção 9.12 – para melhorar o rendimento, alterando as condições de reação. O **equilíbrio químico** é o estágio da reação química em que não existe mais tendência a mudar a composição da mistura de reação, isto é, as concentrações ou pressões parciais dos reagentes e produtos. Como os equilíbrios físicos, todos os equilíbrios químicos são equilíbrios *dinâmicos*, com a reação direta e inversa ocorrendo com a mesma velocidade. No Capítulo 8, estudamos vários processos físicos, incluindo a vaporização e a dissolução, que atingem o equilíbrio dinâmico. Este capítulo mostra como aplicar as mesmas idéias às mudanças químicas. Ele também mostra como usar a termodinâmica para descrever quantitativamente o equilíbrio, o que põe em nossas mãos o enorme poder de controlar a direção de uma reação e o rendimento dos produtos.

REAÇÕES NO EQUILÍBRIO

Quando uma reação atingiu o equilíbrio, as velocidades no sentido da formação de produtos e no sentido da volta aos reagentes são iguais, e a composição da mistura de reação é constante. Podemos usar essas características para decidir se os três sistemas da Fig. 9.1 estão em equilíbrio. À primeira vista, parece que os três sistemas não estão mudando. Entretanto, quando o metano, CH_4, queima com uma chama constante para formar o gás dióxido de carbono e água (Fig. 9.1a), a composição da mistura não é constante, porque o metano esta sendo consumido e os produtos estão sendo formados. Essa reação de combustão não está em equilíbrio. A amostra de glicose não muda (Fig. 9.1b), mesmo se a deixarmos por um longo tempo. Entretanto, a glicose não está em equilíbrio com os produtos de sua combustão (dióxido de carbono e água) porque a velocidade de sua combustão é incomensuravelmente lenta em temperatura normal. A reação em fase gás (Fig. 9.1c), entretanto, está em equilíbrio porque, além da composição ser constante, outros experimentos mostram que NO_2 forma N_2O_4 sem cessar e que N_2O_4 se decompõe em NO_2 na mesma velocidade.

Os critérios que identificam um equilíbrio químico são:

1 A reação direta e a reação inversa estão ocorrendo.

2 Elas estão fazendo isso na mesma velocidade (logo, não existe mudança aparente).

Um modo de verificar se uma reação está em equilíbrio é mudar as condições. Por exemplo, adicionar mais reagente. A composição irá mudar se a reação está em equilíbrio e voltará ao valor anterior quando as condições forem restauradas aos seus valores anteriores.

Podemos, agora, começar a desenvolver essas idéias. Em primeiro lugar, estabeleceremos que as reações podem começar a ocorrer na direção inversa assim que uma pequena quantidade dos produtos se acumula. A possibilidade de ocorrência da reação inversa é uma caracterísitca essencial do equilíbrio dinâmico. Depois, veremos como relacionar a composição de equilíbrio com as propriedades termodinâmicas do sistema.

9.1 Reversibilidade das Reações

O ferro atua como um *catalisador* dessa reação, isto é, como uma substância que ajuda a reação a se processar mais rapidamente. (Seção 9.12).

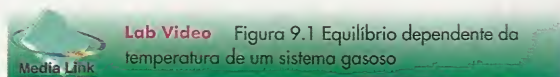
Algumas reações, como a reação explosiva entre o hidrogênio e o oxigênio, parecem se completar, mas outras aparentemente param em um estágio inicial. Vejamos, por exemplo, a reação que ocorreu quando Haber aqueceu nitrogênio e oxigênio sob pressão na presença de uma pequena quantidade de ferro:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \text{(A)}$$

No início, a reação produz amônia rapidamente, mas eventualmente ela parece parar (Fig. 9.2). Como o gráfico mostra, mesmo que esperemos um longo tempo, não mais ocorrerá formação de produto. A reação atingiu o equilíbrio.

Como acontece com as mudanças de fase, as reações químicas tendem a um equilíbrio *dinâmico* no qual não há mudança de composição, mas a reação direta e inversa ainda ocorrem, porém à mesma velocidade. O que realmente acontece quando a formação da amônia *parece* parar é que a velocidade da reação inversa,

$$2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g) \qquad \text{(B)}$$

FIGURA 9.1 (a) O metano queima no ar com uma chama firme, mas, como matéria está sendo adicionada e retirada, a reação não está em equilíbrio. (b) Esta amostra de glicose no ar não muda de composição, porém, não está em equilíbrio com seus produtos de combustão. A reação é muito lenta em temperatura normal. (c) O dióxido de nitrogênio (um gás marrom) e o tetróxido de dinitrogênio (um sólido incolor voltátil) estão em equilíbrio neste recipiente. Podemos afirmar isso porque podemos ver, após uma pequena mudança de temperatura, que a composição de equilíbrio se ajusta a um novo valor.

Media Link — **Lab Video** Figura 9.1 Equilíbrio dependente da temperatura de um sistema gasoso

(a) (b) (c)

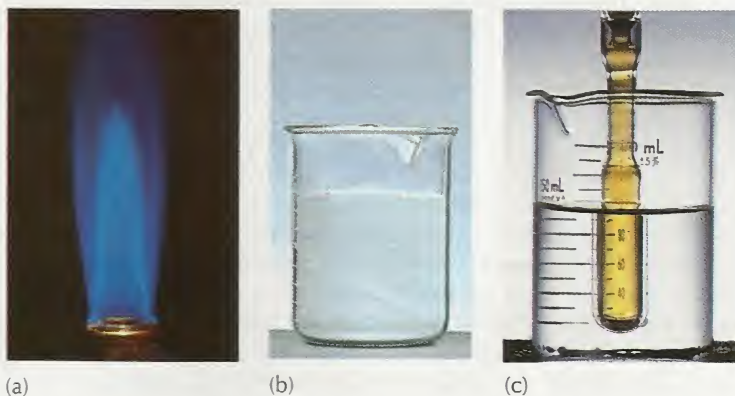
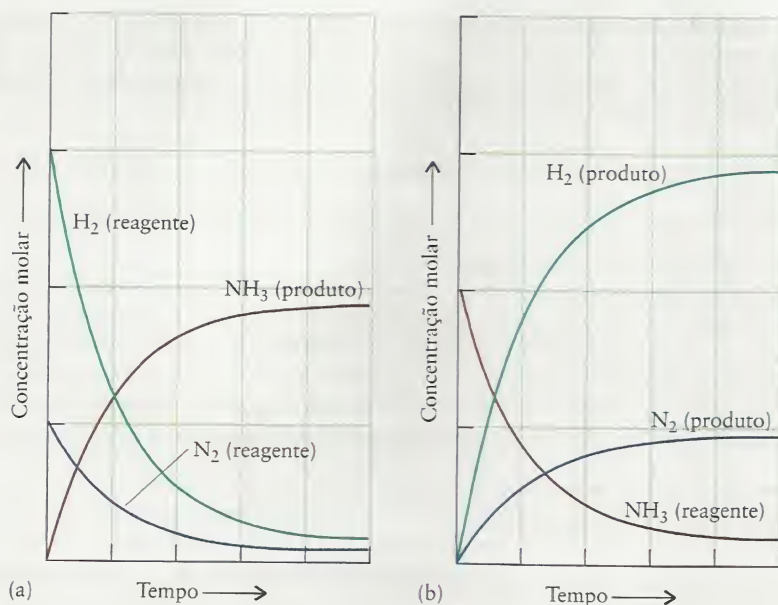
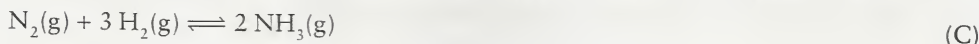



FIGURA 9.2 (a) Na síntese da amônia, as concentrações molares de N_2, H_2 decrescem com o tempo, e a de NH_3 aumenta com o tempo, até que finalmente elas atingem valores correspondentes a uma mistura na qual os três estão presentes e não ocorrem outras mudanças aparentes. (b) Se o experimento for repetido com amônia pura, ela se decompõe até atingir a composição de uma mistura de amônia, nitrogênio e hidrogênio. (Os dois gráficos correspondem a experimentos utilizando duas temperaturas diferentes, logo eles correspondem a duas composições diferentes de equilíbrio.)

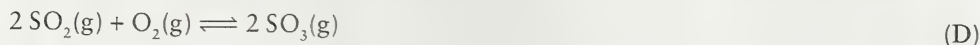
aumenta à medida que mais amônia se forma. No equilíbrio, a amônia se decompõe rapidamente assim que é formada. Como fizemos para as transições de fases, expressamos este estado de equilíbrio dinâmico substituindo a seta da equação pelos "arpões" que indicam o equilíbrio:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad \text{(C)}$$

Todos os equilíbrios químicos são equilíbrios dinâmicos. Embora não ocorra mudança alguma quando em equilíbrio, as reações direta e inversa continuam a acontecer.

As reações químicas atingem um estado de equilíbrio dinâmico no qual a velocidade das reações direta e inversa são iguais e não há mudança de composição.

9.2 Equilíbrio e Lei da Ação das Massas

Em 1864, antes de Haber começar seu trabalho, os noruegueses Cato Guldberg (um matemático) e Peter Waage (um químico) tinham descoberto a relação matemática que resume a composição de uma mistura de reação em equilíbrio. Como um exemplo do trabalho deles, acompanhe, na Tabela 9.1 os dados da reação entre SO_2 e O_2:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad \text{(D)}$$

Nos experimentos descritos na Tabela 9.1, cinco misturas de três gases com composições iniciais diferentes foram preparadas e atingiram o equilíbrio em 1000. *K*. A composição das misturas no equilíbrio e a pressão total foram determinadas. Inicialmente, os dados pareciam não fazer sentido. Guldberg e Waage, entretanto, notaram uma relação extraordinária. O valor da quantidade

$$K = \frac{(P_{SO_3}/P°)^2}{(P_{SO_2}/P°)^2(P_{O_2}/P°)}$$

TABELA 9.1 Dados de Equilíbrio e Constante de Equilíbrio da Reação $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ em 1000.K

P_{SO_2} (bar)	P_{O_2} (bar)	P_{SO_3} (bar)	P (bar)	K
$5{,}49 \times 10^{-2}$	$3{,}24 \times 10^{-2}$	$2{,}21 \times 10^{-4}$	$8{,}75 \times 10^{-2}$	$5{,}00 \times 10^{-4}$
$3{,}16 \times 10^{-3}$	$1{,}83 \times 10^{-2}$	$9{,}49 \times 10^{-6}$	$2{,}15 \times 10^{-2}$	$4{,}93 \times 10^{-4}$
$9{,}15 \times 10^{-3}$	$9{,}15 \times 10^{-3}$	$1{,}96 \times 10^{-5}$	$1{,}83 \times 10^{-2}$	$5{,}02 \times 10^{-4}$
$7{,}90 \times 10^{-2}$	$7{,}32 \times 10^{-2}$	$4{,}75 \times 10^{-4}$	0,153	$4{,}93 \times 10^{-4}$
0,120	0,165	$1{,}08 \times 10^{-3}$	0,286	$4{,}89 \times 10^{-4}$

K Médio: $4{,}95 \times 10^{-4}$

era o mesmo em todos os experimentos, independentemente das composições iniciais. Aqui, P_J é a pressão parcial do gás J no equilíbrio e $P° = 1$ bar é a pressão padrão. Observe que K não tem unidades, porque as unidades de P_J são canceladas pelas unidades de $P°$ em todos os termos. Para simplificar, daqui para a frente escreveremos simplesmente

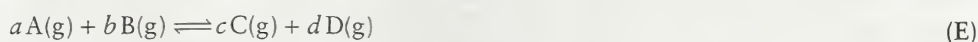
$$K = \frac{P_{SO_3}{}^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}}$$

em que P é o valor numérico da pressão em bars.

Dentro do erro experimental, Guldberg e Waage obtiveram o mesmo valor de K para todas as composições iniciais da mistura de reação. Esse importante resultado mostra que K é característico da composição da mistura de reação no equilíbrio, em uma dada temperatura. Ele é conhecido como a **constante de equilíbrio** da reação. A lei de ação das massas resume esse resultado. Ela estabelece que, no equilíbrio, *a composição da mistura de reação pode ser expressa em termos de uma constante de equilíbrio* e que, para qualquer reação entre gases que podem ser tratados como ideais,

$$K = \left\{ \frac{\text{pressão parcial dos produtos}}{\text{pressão parcial dos reagentes}} \right\}_{\text{equilíbrio}} \qquad (1a)$$

com cada pressão parcial elevada a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico da equação química balanceada da reação. Não escreveremos "equilíbrio" para as expressões de K. Assim, se estamos interessados na reação

$$a\,A(g) + b\,B(g) \rightleftharpoons c\,C(g) + d\,D(g) \qquad (E)$$

e se todos os gases são tratados como ideais, podemos escrever

$$K = \frac{P_C{}^c P_D{}^d}{P_A{}^a P_B{}^b} \qquad (1b)^*$$

em que as pressões parciais são as do equilíbrio.

EXEMPLO 9.1 Amostra de exercício: Escrever a expressão da constante de equilíbrio

Escreva a constante de equilíbrio da reação de síntese da amônia, reação C.

SOLUÇÃO Escreva a constante de equilíbrio com a pressão parcial do produto, NH_3, no numerador, elevada à potencia igual a seu coeficiente na equação balanceada. Faça o mesmo para os reagentes, mas coloque suas pressões parciais no denominador:

$$K = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} \qquad (2)$$

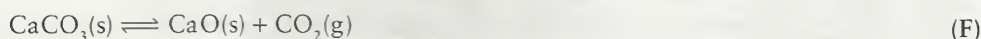
Como já explicamos, cada P_J desta expressão deve ser interpretado como $(P_J/P°)$.

TESTE 9.1A Escreva a expressão da constante de equilíbrio da reação $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$.

[*Resposta*: $:K = (P_{NO})^4(P_{H_2O})^6/(P_{NH_3})^4(P_{O_2})^5$]

TESTE 9.1B Escreva a expressão da constante de equilíbrio da reação $2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$.

Nós usamos uma medida diferente de concentração para escrever as expressões das constantes de equilíbrio de reações que envolvem espécies que não são gases. Assim, para uma espécie J que forma uma solução ideal em um solvente líquido, a pressão parcial, na expressão de K, é substituída pela molaridade [J] relativa à molaridade-padrão $c° = 1\,mol{\cdot}L^{-1}$. Embora K devesse ser escrito em termos da razão sem dimensões $[J]/c°$, é comum escrever K em termos de [J] e interpretar cada [J] como sendo a molaridade sem as unidades. Descobriu-se empiricamente, e a termodinâmica justifica, que os líquidos puros ou os sólidos não devem aparecer em K. Assim, ainda que $CaCO_3(s)$ e $CaO(s)$ participem do equilíbrio

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \qquad (F)$$

eles não aparecem na expressão da constante de equilíbrio, que é $K = P_{CO_2}/P°$ (ou, mais simplificada, $K = P_{CO_2}$.

Podemos resumir essas regras empíricas pela introdução do conceito de **atividade**, a_J, de uma substância J:

- Para um gás ideal, $a_J = P_J/P°$, simplificado nas equações como $a_J = P_J$.
- Para um soluto em uma solução diluída, $a_J = [J]/c°$, simplificado nas equações como $a_J = [J]$.
- Para um sólido ou um líquido puros, $a_J = 1$.

Note que as atividades são números puros: eles não têm unidades.

As definições de atividade podem ser ampliadas para acomodar os gases reais e as soluções reais, em que as interações intermoleculares são importantes. Entretanto, nos gases sob pressões baixas e soluções diluídas que nos interessam aqui, podemos ignorar as interações entre moléculas. Temos de lembrar, porém, que essas expressões são aproximadas.

Neste ponto, as atividades podem ser consideradas quantidades empíricas que foram introduzidas para facilitar a escrita da expressão de K. Adiante, na Seção 9.3, veremos que as atividades e as regras de seu uso têm justificativa termodinâmica. Em termos de atividades, a constante de equilíbrio de qualquer reação tem a forma geral

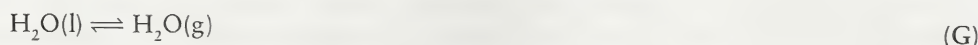
$$K = \left\{\frac{\text{atividades dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}}\right\}_{\text{equilíbrio}} \tag{3a}$$

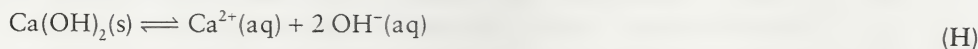
e, mais especificamente, para a reação

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}, \qquad K = \frac{a_C{}^c a_D{}^d}{a_A{}^a a_B{}^b} \tag{3b}^*$$

Como as atividades não têm unidades, o mesmo acontece com K.

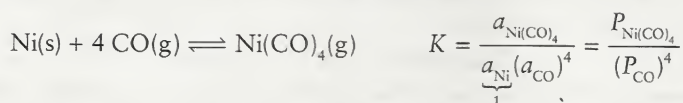
Os equilíbrios químicos em que todos os reagentes e produtos estão na mesma fase são chamados de **equilíbrios homogêneos**. Os equilíbrios C, D e E são homogêneos. Os equilíbrios em sistemas com mais de uma fase são chamados **equilíbrios heterogêneos**. O equilíbrio F é heterogêneo. O mesmo acontece com o equilíbrio entre água vapor e água líquida em um sistema fechado:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \tag{G}$$

Nessa reação, existe uma fase gás e uma fáse líquido. O equilíbrio entre um sólido e sua solução saturada é, também, heterogêneo:

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \tag{H}$$

As constantes de equilíbrio das reações heterogêneas são também dadas pela expressão geral da Eq. 3. Tudo que temos de lembrar é que a atividade dos sólidos ou dos líquidos puros é 1. Por exemplo, para o equilíbrio do hidróxido de cálcio (reação H),

$$K = \frac{a_{Ca^{2+}}(a_{OH^-})^2}{\underbrace{a_{Ca(OH)_2}}_{\text{1 para o sólido puro}}} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

porque o hidróxido de cálcio é um sólido puro. Lembre que cada [J] representa a concentração de J sem as unidades. Da mesma forma, no equilíbrio entre o níquel sólido, o gás monóxido de carbono e o gás carbonila de níquel, que é usada na purificação de níquel,

$$Ni(s) + 4\,CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g) \qquad K = \frac{a_{Ni(CO)_4}}{\underbrace{a_{Ni}}_{1}(a_{CO})^4} = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{(P_{CO})^4}$$

O sólido puro níquel tem de estar presente no equilíbrio para que ele se estabeleça, mas não aparece na expressão da constante de equilíbrio.

Reagentes

Equilíbrio

Produtos

FIGURA 9.3 Se começarmos com os reagentes puros ou com os produtos puros, a mistura de reação sempre tenderá para uma mistura de reagentes e produtos cuja composição está de acordo com a constante de equilíbrio da reação na temperatura do experimento.

Algumas reações em solução envolvem o solvente como reagente ou produto. Quando a solução é muito diluída, a variação de concentração do solvente devida à reação é insignificante. Nesses casos, o solvente é tratado como uma substância pura e ignorado ao escrever K. Em outras palavras,

para um solvente quase puro: $a_{\text{solvente}} = 1$

Um último ponto a considerar é que, quando uma reação envolve compostos iônicos completamente dissociados em solução, a constante de equilíbrio deve ser escrita para a equação iônica simplificada, usando a atividade de cada tipo de íon.

TESTE 9.2A Escreva a constante de equilíbrio da reação de nitrato de prata com hidróxido de sódio: $2\,AgNO_3(aq) + 2\,NaOH(aq) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + 2\,NaNO_3(aq) + H_2O(l)$. Lembre-se de usar a equação iônica simplificada.

[*Resposta:* $K = 1/[Ag^+]^2[OH^-]^2$]

TESTE 9.2B Escreva a constante de equilíbrio K de $P_4(s) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons P_4O_{10}(s)$.

Cada reação tem sua constante de equilíbrio característica, com um valor que só pode ser alterado pela variação da temperatura (Tabela 9.2). O resultado empírico extraordinário, que justificaremos na próxima seção, é que, *independentemente da composição inicial de uma mistura de reação, a composição tende a se ajustar até que as atividades levem ao valor característico de K daquela reação naquela temperatura* (Fig. 9.3).

A composição de uma mistura de reação no equilíbrio é descrita pela constante de equilíbrio, que é igual às atividades dos produtos (elevadas a potências iguais aos coeficientes estequiométricos da equação química balanceada da reação) divididas pelas atividades dos reagentes (elevadas a potências iguais a seus coeficientes estequiométricos).

9.3 Origem Termodinâmica das Constantes de Equilíbrio

A descrição do equilíbrio, feita por Guldberg e Waage, era inteiramente empírica. Agora, entretanto, os químicos sabem que a lei da ação das massas é uma conseqüência do papel da energia livre na determinação da direção da mudança espontânea. Começaremos nossa exploração da base termodinâmica do equilíbrio pela análise de como as variações da energia livre determinam a tendência de uma reação em ir na direção dos produtos ou voltar, na direção inversa. Veremos, depois, como a variação da energia livre de uma reação depende de sua composição e como ela muda quando a reação se aproxima do equilíbrio.

Toda reação química tem tendência de ocorrer espontaneamente até o equilíbrio. Quando a mistura de reação ainda não formou produtos em quantidade suficiente para alcançar o equilíbrio, a direção espontânea das mudanças é no sentido da formação de mais produtos. Em termos de energia livre da reação, $\Delta G_r < 0$, para uma reação em temperatura e pressão constantes. Se, por outro lado, iniciarmos com uma mistura de reação com excesso de produto (amônia pura, por exemplo), a reação *inversa* é espontânea e $\Delta G_r > 0$, para a reação direta. Para a reação em equilíbrio, com todos os reagentes nas concentrações de equilíbrio, não existe tendência de espontaneidade em nenhuma das direções, direta ou inversa, e $\Delta G_r = 0$. Claramente, a energia livre da reação varia de acordo com as mudanças das proporções de reagentes e produtos. A composição da mistura de reação no equilíbrio é aquela em que a energia livre de reação é zero (Fig. 9.4). Como podemos ver na ilustração, em qualquer ponto durante a reação o sinal de ΔG_r é dado pela inclinação da curva que mostra a variação de G de acordo com a composição naquele ponto: para a esquerda da composição de equilíbrio, a inclinação é negativa e para a direita, ela é positiva. No equilíbrio, no ponto mais baixo da curva, a inclinação é zero.

Equilíbrio

Energia livre deGibbs, G

$\Delta G_r°$

$\Delta G_r < 0$

$\Delta G_r = 0$

$\Delta G_r > 0$

Reagentes puros

Produtos puros

Progresso da reação

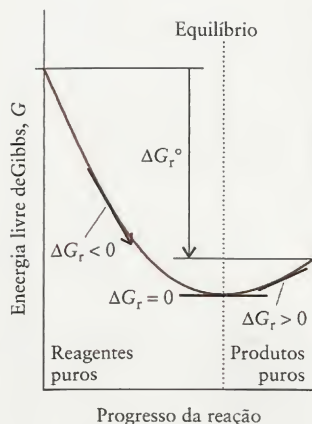



FIGURA 9.4 Variação da energia livre de uma mistura de reação de acordo com a composição. A mistura reacional tem a tendência espontânea de mudar na direção da menor energia livre. Observe que ΔG_r é a inclinação da linha em cada composição e que $\Delta G_r°$ é a diferença entre as energias livres padrão molares dos reagentes puros e dos produtos puros.

TABELA 9.2 Constantes de Equilíbrio de Várias Reações

Reação	Temperatura (K)*	K	K_c
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)$	300	$4,0 \times 10^{31}$	$4,0 \times 10^{31}$
	500	$4,0 \times 10^{18}$	$4,0 \times 10^{18}$
	1.000	$5,1 \times 10^{8}$	$5,1 \times 10^{8}$
$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$	300	$1,9 \times 10^{17}$	$1,9 \times 10^{17}$
	500	$1,3 \times 10^{10}$	$1,3 \times 10^{10}$
	1.000	$3,8 \times 10^{4}$	$3,8 \times 10^{4}$
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$	298	794	794
	500	160	160
	700	54	54
$2\,BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$	300	377	377
	500	32	32
	1.000	5	5
$2\,HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$	100	0,52	0,52
	500	0,28	0,28
	1.000	0,26	0,26
$F_2(g) \rightleftharpoons 2\,F(g)$	500	$3,0 \times 10^{-11}$	$7,3 \times 10^{-13}$
	1.000	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-4}$
	1.200	0,27	$2,7 \times 10^{-3}$
$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,Cl(g)$	1.000	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-7}$
	1.200	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-5}$
$Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$	1.000	$3,4 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-7}$
	1.200	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-5}$
$I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$	800	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-5}$
	1.000	0,26	$3,1 \times 10^{-3}$
	1.200	6,8	$6,8\ 3\ 10^{-2}$
$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$	298	$6,8 \times 10^{5}$	$4,2 \times 10^{8}$
	400	41	$4,5 \times 10^{4}$
	500	$3,6 \times 10^{-2}$	62
$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$	298	$4,0 \times 10^{24}$	$9,9 \times 10^{25}$
	500	$2,5 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{12}$
	700	$3,0 \times 10^{4}$	$1,7 \times 10^{6}$
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$	298	0,98	$4,0 \times 10^{-2}$
	400	47,9	1,44
	500	$1,7 \times 10^{3}$	41

*Quatro algarismos significativos

A energia livre de reação em um determinado ponto da reação é a diferença entre a energia livre molar dos produtos e dos reagentes nas pressões parciais ou concentrações que eles têm naquele ponto, ponderadas pelos coeficientes estequiométricos. Entretanto, é preciso ter cuidado em distinguir a energia livre *padrão* de reação, $\Delta G_r°$, da energia livre de reação ΔG_r:

$\Delta G_r°$ é a diferença em energia livre molar entre os produtos e os reagentes nos seus estados padrão.

$$\Delta G_r° = \sum nG_m°(\text{produtos}) - \sum nG_m°(\text{reagentes}) \quad (4a)$$

Como vimos, o estado padrão de uma substância pura é sua forma pura sob pressão de 1 bar. Para um soluto, o estado padrão é obtido na concentração de 1 mol·L^{-1}. Pode-se considerar então que sólidos e líquidos estão sempre no estado padrão.

ΔG_r é a energia livre de reação em qualquer composição definida fixa da mistura de reação,

$$\Delta G_r = \sum nG_m(\text{produtos}) - \sum nG_m(\text{reagentes}) \quad (4b)$$

O valor de ΔG_r refere-se a qualquer composição escolhida da mistura de reação e representa a diferença em energia livre molar entre os produtos e os reagentes ponderados pelos coeficientes estequiométricos da equação química, porém, *nas concentrações presentes em um ponto especificado da reação*. Portanto, para saber como ΔG_r muda de acordo com a composição, precisamos saber como a energia livre molar de cada substância varia conforme sua pressão parcial, no caso de gases, ou sua concentração, se for um soluto.

Vimos (na Seção 8.2) que a energia livre molar de um gás ideal, J, está relacionada à pressão parcial, P_J, por

$$G_m(J) = G_m°(J) + RT \ln P_J \quad (5a)$$

Note que, como ln 1 = 0, $G_m(J)$ tem o valor padrão, $G_m°(J)$, quando a pressão parcial de J, P_J, é 1 bar. Argumentos termodinâmicos (que não reproduziremos aqui) mostram que uma expressão semelhante se aplica a solutos e substâncias puras. Em cada caso, podemos escrever a energia livre molar de uma substância J como

$$G_m(J) = G_m°(J) + RT \ln a_J \quad (5b)$$

com a atividade definida como na Seção 9.2. Assim, podemos ver que *uma atividade é uma presssão parcial efetiva ou uma concentração efetiva, em relação a um valor padrão, que, quando substituída na Eq. 5b, dá a energia livre molar correta de uma espécie*. Para um gás ideal, a Eq. 5b é igual à Eq. 5a. Para um soluto em uma solução ideal, a Eq. 5b torna-se

$$G_m(J) = G_m°(J) + RT \ln [J] \quad (5c)$$

Observe que $G_m(J)$ tem o valor-padrão, $G_m°(J)$, quando a molaridade de J é 1 mol·L^{-1}. Para um sólido ou líquido puros,

$$G_m(J) = G_m°(J) \quad (5d)$$

Isto é, para um sólido ou líquido puros, a energia livre molar tem sempre o valor padrão (desde que a pressão seja 1 bar).

Podemos agora encontrar o valor de ΔG_r em qualquer ponto da reação a partir da composição da mistura de reação naquele ponto.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para encontrar uma expressão para ΔG_r, substituimos a Eq. 5 para cada substância na Eq. 4b. Por exemplo, para a síntese da amônia, reação C, usamos as Eqs. 5a e 4b para escrever

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= 2G_m(NH_3) - [G_m(N_2) + 3G_m(H_2)]\\ &= 2[G_m°(NH_3) + RT \ln P_{NH_3}]\\ &\quad - \{[G_m°(N_2) + RT \ln P_{N_2}] + 3[G_m°(H_2) + RT \ln P_{H_2}]\}\\ &= [2G_m°(NH_3) - G_m°(N_2) - 3G_m°(H_2)] + 2RT \ln P_{NH_3}\\ &\quad - RT \ln P_{N_2} - 3RT \ln P_{H_2}\end{aligned}$$

Note que a combinação dos três primeiros termos da equação final é a energia livre *padrão* da reação, $\Delta G_r°$ (Eq. 4a):

$$\Delta G_r° = 2G_m°(NH_3) - [G_m°(N_2) + 3G_m°(H_2)]$$

Podemos, também, simplificar os termos em logaritmos. Primeiro, usamos $s \ln x = \ln x^s$ e fatoramos RT:

$$2RT \ln P_{NH_3} - RT \ln P_{N_2} - 3RT \ln P_{H_2} = RT[\ln(P_{NH_3})^2 - \ln P_{N_2} - \ln(P_{H_2})^3]$$

Depois, usamos $\ln x - \ln y = \ln(x/y)$ para transformar a expressão em

$$RT[\ln(P_{NH_3})^2 - \ln P_{N_2} - \ln(P_{H_2})^3] = RT\ln\left[\frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3}\right]$$

Substituindo, temos

$$\Delta G_r = \Delta G_r° + RT\ln\left[\frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3}\right]$$

A expressão que acabamos de obter mostra como a energia livre de reação varia de acordo com as pressões parciais dos reagentes e produtos. A expressão em colchetes é chamada de **quociente de reação,** Q. Ele tem a mesma forma da expressão de K, mas as pressões parciais referem-se a qualquer ponto da reação. Para a reação C, o quociente de reação é

$$Q = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} \quad (6)$$

Com a introdução de Q, a equação que derivamos simplifica a

$$\Delta G_r = \Delta G_r° + RT\ln Q \quad (7)*$$

Para as reações em geral, Q tem a forma

$$Q = \frac{\text{atividades dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}} \quad (8a)$$

com cada atividade (pressão parcial ou molaridade relativas ao valor-padrão) elevada a uma potência igual aos coeficientes estequiométricos da equação química, exatamente como na expressão para K:

Para uma reação da forma $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$, $$Q = \frac{a_C{}^c a_D{}^d}{a_A{}^a a_B{}^b} \quad (8b)*$$

com as atividades correspondendo à composição momentânea da mistura de reação.

A energia livre de reação, ΔG_r, relaciona-se à composição da mistura de reação em qualquer ponto da reação segundo a Eq. 7.

EXEMPLO 9.2 Cálculo da variação na energia livre a partir do quociente de reação

A energia livre padrão da reação $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ SO_3(g)$ é $\Delta G_r° = -141{,}74\ kJ\cdot mol^{-1}$ em 25,00°C. Qual é a energia livre de reação quando a pressão parcial de cada gás é 100 bar? Qual a direção espontânea da reação nessas condições?

ESTRATÉGIA Calcule o quociente da reação e substitua-o, bem como a energia livre padrão de reação, na Eq. 7. Se $\Delta G_r < 0$, a reação direta é espontânea na composição dada. Se $\Delta G_r > 0$, a reação inversa é espontânea na composição dada. Se $\Delta G_r = 0$, não há tendência para reagir em direção alguma e a reação está em equilíbrio. Em 298,15 K, $RT = 2{,}479\ kJ\cdot mol^{-1}$.

SOLUÇÃO O quociente da reação é

De $Q = \dfrac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}}$, $\quad Q = \dfrac{(100.)^2}{(100.)^2 \times (100.)} = 1{,}00 \times 10^{-2}$

Dessa forma, de $\Delta G_r = \Delta G_r° + RT\ln Q$,

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= (-141{,}74\ kJ\cdot mol^{-1}) + (2{,}479\ kJ\cdot mol^{-1})\ln(1{,}00\times10^{-2})\\ &= -153{,}16\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Como a energia livre de reação é negativa, a formação dos produtos é espontânea nessa composição e temperatura.

TESTE 9.3A A energia livre padrão da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$ é $\Delta G_r° = -21{,}1\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ em 500. K, (em que $RT = 4{,}16$ kJ·mol–1). Qual é o valor de ΔG_r em 500. K, quando as pressões parciais dos gases são $P_{H_2} = 1{,}5$ bar, $P_{I_2} = 0{,}88$ bar e $P_{HI} = 0{,}065$ bar? Qual é a direção espontânea da reação?

[*Resposta*: –45 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, na direção dos produtos]

TESTE 9.3B A energia livre padrão da reação $N_2O_4(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$ é $\Delta G_r° = +\,4{,}73\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, em 298 *K*. Qual é o valor de ΔG_r quando as pressões parciais dos gases são $P_{N_2O_4} = 0{,}80$bar e $P_{NO_2} = 2{,}10$bar ? Qual é a direção espontânea da reação?

No equilíbrio, as pressões parciais (e, em geral, as atividades) estão no valor de equilíbrio, e Q torna-se igual à constante de equilíbrio, K, da reação:

$$\text{No equilíbrio,}\quad Q = K \tag{9}$$

A termodinâmica explicou a estranha forma de K: podemos ver que *K é o valor do quociente de reação no equilíbrio*.

Estamos, agora, em condições de transformar a Eq. 7 na equação mais importante de toda a termodinâmica química. Sabemos que, no equilíbrio, $\Delta G_r = 0$. Sabemos, também, que, no equilíbrio, $Q = K$. Segue-se no equilíbrio, que

$$0 = \Delta G_r° + RT \ln K$$

e, portanto,

$$\Delta G_r° = -RT \ln K \tag{10}$$*

Essa equação fundamental liga as quantidades termodinâmicas – que estão disponíveis em tabelas de dados termodinâmicos – e a composição de um sistema em equilíbrio.

EXEMPLO 9.3 Amostra de exercício: Cálculo de *K* a partir da energia livre padrão de reação

A energia livre padrão de $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \rightarrow HI(g)$ é $+1{,}70\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ em 25,00°C (veja o Apêndice 2A). Calcule a constante de equilíbrio dessa reação.

SOLUÇÃO Temos de rearranjar a Eq. 10 e resolvê-la para *K*. As energias livres de reação são normalmente dadas em quilojoules por mol (para combinar com as unidades de *R*).

$$\text{Da Eq. 10 na forma}\ \ln K = -\frac{\Delta G_r°}{RT},$$

$$\ln K = -\frac{1{,}70 \times 10^3\ J{\cdot}mol^{-1}}{(8{,}3145\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) \times (298{,}15\ K)} = -\frac{1{,}70 \times 10^3}{8{,}3145 \times 298{,}15}$$

Tomando o logaritmo inverso (e^x), encontramos $K = 0{,}50$.

TESTE 9.4A Use os dados termodinâmicos do Apêndice 2A para calcular *K* a partir de $\Delta G_r°$ para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ em 298 *K*.

[*Resposta*: $K = 0{,}15$]

TESTE 9.4B Use os dados termodinâmicos do Apêndice 2A para calcular *K* a partir de $\Delta G_r°$ para $NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ em 298 K.

Podemos agora perceber por que algumas reações têm constantes de equilíbrio muito altas e, outras, muito baixas. Segue-se de $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$ e $\Delta G_r° = -\,RT \ln K$ que

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r°}{RT} = -\frac{\Delta H_r°}{RT} + \frac{\Delta S_r°}{R}$$

Quando tomamos os antilogaritmos de ambos os lados, temos

$$K = e^{-\Delta H_r°/RT} e^{\Delta S_r°/R} \tag{11}$$

Podemos ver que K deve ser pequeno se $\Delta H_r°$ for positivo. Uma reação endotérmica provavelmente terá $K < 1$ e não formará uma grande quantidade de produto. Somente se $\Delta S_r°$ for grande e positivo podemos esperar $K > 1$ para uma reação endotérmica. Inversamente, se uma reação é fortemente exotérmica, $\Delta H_r°$ é grande e negativo. Agora, podemos esperar $K > 1$, com os produtos sendo favorecidos. Em outras palavras, podemos esperar que as reações fortemente exotérmicas se completem. K só cai abaixo de 1, para reações exotérmicas, se a entalpia de reação for pequena e, a entropia de reação, fortemente negativa.

O quociente de reação, Q, tem a mesma forma de K, a constante de equilíbrio, exceto que Q usa as atividades obtidas em um ponto arbitrário da reação. A constante de equilíbrio está relacionada com a energia livre padrão de reação por $\Delta G_r° = -RT \ln K$.

CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

O valor de uma constante de equilíbrio nos diz se devemos esperar uma concentração alta ou baixa de produto em equilíbrio. A constante também permite predizer a direção espontânea da reação em uma mistura de qualquer composição. Nas próximas cinco seções veremos como expressar a constante de equilíbrio, em termos de concentrações molares ou pressões parciais, e como extrair informações *quantitativas* sobre a composição, no equilíbrio, de uma mistura de reação, dado o valor da constante de equilíbrio da reação. Essa informação é decisiva para o sucesso de muitos processos industriais e é fundamental para a discussão de ácidos e bases nos próximos capítulos.

9.4 Constante de Equilíbrio em Termos das Concentrações Molares de Gases

A constante de equilíbrio da Eq. 3 é definida em termos de atividades, que são interpretadas em termos de pressões parciais ou concentrações. Os gases são *sempre* definidos em K na forma de pressões parciais e, os solutos, na forma de molaridades. Isto é, às vezes, enfatizado pelo uso da notação K_P para K. Freqüentemente, entretanto, desejamos discutir o equilíbrio de fases de gases em termos de concentrações molares (a quantidade de mols de moléculas na fase gás dividida pelo volume do recipiente em litros, $[J] = n_J/V$), e não em termos de pressões parciais. Para fazer isso, introduzimos a constante de equilíbrio K_c, que é definida como

$$K_c = \left\{\frac{\text{concentrações molares dos produtos}}{\text{concentrações molares dos reagentes}}\right\}_{\text{equilíbrio}} \quad (12)$$

em que as concentrações molares são elevadas a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico das espécies na equação química. Por exemplo, para a síntese da amônia no equilíbrio, reação C,

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad (13)$$

Como de hábito, substituímos $[J]/c°$ por $[J]$, o valor numérico da concentração molar do gás J. Em geral,

$$\text{Para } aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g), \qquad K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (14)^*$$

TESTE 9.5A Escreva as constantes de equilíbrio K e K_c para a reação $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$.

[*Resposta:* $K = (P_{CO_2})^2/(P_{CO})^2 P_{O_2}$; $K_c = [CO_2]^2/[CO]^2[O_2]$]

TESTE 9.5B Escreva as constantes de equilíbrio K e K_c para a reação $2\,O_3(g) \rightleftharpoons 3\,O_2(g)$.

Do ponto de vista experimental, podemos escolher entre K e K_c para relatar a constante de equilíbrio de uma reação. Entretanto, é importante lembrar que cálculos de constantes de equilíbrio feitos a partir de tabelas de dados termodinâmicos (energia livre padrão de formação, por exemplo) e da Eq. 10 fornecem *K e não* K_c. Em alguns casos, entretanto, será preciso determinar K_c após ter calculado K a partir dos dados termodinâmicos, e então precisaremos converter uma constante na outra.

COMO FAZEMOS ISSO?

A estratégia geral usada para encontrar a relação entre K e K_c é substituir as pressões parciais que aparecem em K pelas concentrações molares e, desse modo, obter K_c. Para este cálculo, escrevemos as atividades como $P_J/P°$ e $[J]/c°$. Consideremos um caso específico, a reação C.

A concentração molar de cada gás é $[J] = n_J/V$. Considerando o comportamento ideal, escrevemos a lei dos gases reais $P_J V = n_J RT$ como

$$P_J = \frac{n_J RT}{V} = RT\frac{n_J}{V} = RT[J]$$

Quando essa expressão é substituída na Eq. 2, temos

$$K = \frac{(P_{NH_3}/P°)^2}{(P_{N_2}/P°)(P_{H_2}/P°)^3} = \frac{(P_{NH_3})^2(P°)^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} = \frac{(RT)^2[NH_3]^2(P°)^2}{RT[N_2](RT)^3[H_2]^3} = \left(\frac{P°}{RT}\right)^2 \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Por K_c na reação C, queremos dizer

$$K_c = \frac{([NH_3]/c°)^2}{([N_2]/c°)([H_2]/c°)^3} = \frac{c°^2[NH^3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Essa expressão pode ser rearranjada para

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{K_c}{c°^2}$$

Se substituirmos essa relação na expressão para K, temos

$$K = \left(\frac{P°}{RT}\right)^2 \frac{K_c}{c°^2} = \left(\frac{P°}{RTc°}\right)^2 K_c = \left(\frac{RTc°}{P°}\right)^{-2} K_c$$

Uma boa maneira de lembrar a forma geral da expressão que acabamos de derivar e outras semelhantes é escrevê-la como

$$K = \left(\frac{RTc°}{P°}\right)^{\Delta n} K_c \qquad (15a)^*$$

em que Δn é a variação do número das moléculas entre os reagentes e os produtos da equação química, calculado como $\Delta n = n_{produtos} - n_{reagentes}$ (logo, $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$ para a reação C). Se nenhum gás está envolvido na reação, ou se $\Delta n = 0$, então $K = K_c$. A mesma relação acontece entre Q e Q_c, o quociente da reação em termos de concentrações. A Eq. 15a é, com freqüência, escrita na forma abreviada

$$K = (RT)^{\Delta n} K_c \qquad (15b)$$

mas a versão completa deixa as unidades mais claras e deve ser usada nos cálculos. Como $P° =$ 1 bar e $c_o = 1$ mol·L^{-1}, é razoável usar R em bars e litros, $R = 8{,}3145\times10^{-2}$ L·bar·K^{-1}·mol^{-1}, quando a equação for utilizada, e notar que $P°/Rc° = 12{,}03$ K. A Tabela 9.2 lista alguns valores de K_c.

EXEMPLO 9.4 Conversão entre K e K_c

A 400.°C, a constante de equilíbrio K de $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ é $3{,}1\times10^4$. Qual é o valor de Kc nessa temperatura?

ESTRATÉGIA Como $P°/Rc° = 12{,}03$ K, a Eq. 15 pode ser escrita como

$$K = \left(\frac{T}{12{,}03\ K}\right)^{\Delta n} K_c$$

Primeiro, identifique o valor de Δn na reação e então substitua os dados nesta expressão, lembrando de converter a temperatura em Kelvins, e rearranje a equação para resolver para K_c.

SOLUÇÃO Como $\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$,

$$\text{De } K_c = \left(\frac{T}{12{,}03\text{ K}}\right)^{-\Delta n} K, \quad K_c = \left(\frac{673\text{ K}}{12{,}03\text{ K}}\right) \times (3{,}1 \times 10^4) = 1{,}7 \times 10^6$$

TESTE 9.6A A constante de equilíbrio, K, da síntese da amônia (reação C) é 41 em 127°C. Qual é o valor de K_c nessa temperatura?

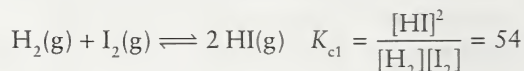
[*Resposta*: $\Delta n = -2$; então, $K_c = 4{,}5 \times 10^4$]

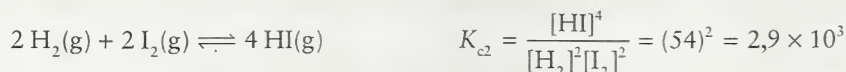
TESTE 9.6B Em 127°C, a constante de equilíbrio K de $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ é 47,9. Qual é o valor de K_c nessa temperatura?

No caso de cálculos termodinâmicos, os equilíbrios em fase gás são expressos em termos de K. No caso de cálculos práticos, porém, eles podem ser expressos em termos de concentrações molares usando-se a Eq. 15.

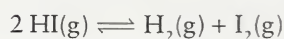
9.5 Formas Alternativas da Constante de Equilíbrio

As constantes de equilíbrio normalmente dadas para as equações químicas são escritas com os menores coeficientes estequiométricos inteiros. Se mudarmos os coeficientes estequiométricos de uma equação química (por exemplo, multiplicando por um fator), então devemos nos certificar que a constante de equilíbrio reflete essa mudança. Por exemplo, em 700 K,

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \quad K_{c1} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 54$$

Se reescrevermos a equação química multiplicando por 2, a constante de equilíbrio torna-se

$$2\,H_2(g) + 2\,I_2(g) \rightleftharpoons 4\,HI(g) \qquad K_{c2} = \frac{[HI]^4}{[H_2]^2[I_2]^2} = (54)^2 = 2{,}9 \times 10^3$$

Em geral, *se multiplicarmos uma equação química por um fator n, estaremos elevando K (e K_c) à enésima potência.*

Vamos, agora, inverter a equação original da reação:

$$2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

Essa equação ainda descreve o mesmo equilíbrio, mas escrevemos a constante de equilíbrio desta equação como

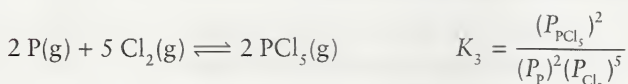
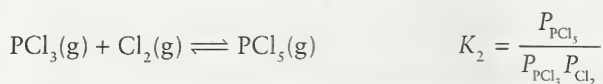
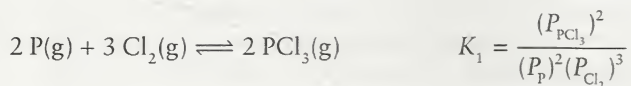
$$K_{c3} = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{1}{K_{c1}} = \frac{1}{54} = 0{,}019$$

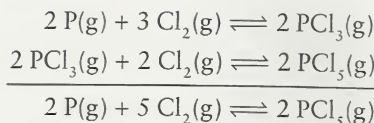
Em geral, *a constante de um equilíbrio escrito em uma direção é o inverso da constante do equilíbrio escrito na direção oposta.*

Se uma equação química pode ser expressa como a soma de duas ou mais equações químicas, *a constante de equilíbrio da reação total é o produto da constante de equilíbrio das reações parciais*. Por exemplo, considere as três reações em fase gás

$$2\,P(g) + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_3(g) \qquad K_1 = \frac{(P_{PCl_3})^2}{(P_P)^2(P_{Cl_2})^3}$$

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g) \qquad K_2 = \frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}$$

$$2\,P(g) + 5\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g) \qquad K_3 = \frac{(P_{PCl_5})^2}{(P_P)^2(P_{Cl_2})^5}$$

A terceira reação é a seguinte soma das duas primeiras reações (note que tivemos de multiplicar a segunda pelo fator 2):

$$\begin{array}{l} 2\,P(g) + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_3(g) \\ 2\,PCl_3(g) + 2\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g) \\ \hline 2\,P(g) + 5\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_5(g) \end{array}$$

e a constante de equilíbrio, K_3, da reação total pode ser escrita

$$K_3 = \frac{(P_{PCl_5})^2}{(P_P)^2(P_{Cl_2})^5} = \frac{(P_{PCl_3})^2}{(P_P)^2(P_{Cl_2})^3} \times \frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3}P_{PCl_2}} \times \frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3}P_{PCl_2}}$$

$$= K_1 \times K_2 \times K_2 = K_1 K_2^{\,2}$$

Observe que, como usamos duas vezes a segunda reação na soma, sua constante de equilíbrio aparece duas vezes no produto.

TESTE 9.7A Em 500. K, K de $H_2(g) + D_2(g) \rightleftharpoons 2\,HD(g)$ é 3,6. Qual é o valor de K de $2\,HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$?

[*Resposta*: 0,28]

TESTE 9.7B Em 500. K, K_c de $F2(g) \rightleftharpoons 2F(g)$ é $7{,}3\times10^{-13}$. Qual é o valor de K_c para $\frac{1}{2}\,F_2(g) \rightleftharpoons F(g)$?

A Tabela 9.3 resume as relações entre as constantes de equilíbrio.

TABELA 9.3 Relações Entre as Constantes de Equilíbrio

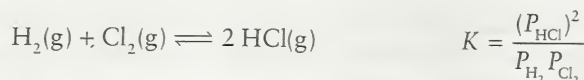
Equação química	Constante de equilíbrio
$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	K_1
$cC + dD \rightleftharpoons aA + bB$	$K_2 = 1/K_1 = K_1^{-1}$
$naA + nbB \rightleftharpoons ncC + ndD$	$K_3 = K_1^{\,n}$

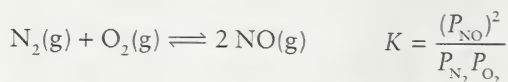
Para uma reação que pode ser expressa como a soma de outras reações, a constantes de equilíbrio são iguais ao produto das constantes de equilíbrio das reações participantes.

9.6 Extensão da Reação

Concentrações ou pressões parciais de produtos aparecem no numerador de K, e as concentrações ou pressões parciais dos reagentes aparecem no denominador. Se os produtos são relativamente abundantes no equilíbrio, o numerador será grande e o denominador pequeno. Portanto, K é grande quando a mistura no equilíbrio é formada principalmente pelos produtos. Em contraposição, quando o numerador é pequeno e o denominador é grande, K é pequeno e o equilíbrio é atingido após muito pouca reação ter ocorrido.

Por exemplo, considere a reação

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) \qquad K = \frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2}P_{Cl_2}}$$

Experimentos mostram que $K = 4{,}0 \times 10^{18}$ em 500. K. Um valor tão alto de K nos diz que o sistema não atinge o equilíbrio até que a maior parte dos reagentes tenha sido convertida em HCl. Na verdade, a reação praticamente se completa. Agora, imagine o equilíbrio

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K = \frac{(P_{NO})^2}{P_{N_2}P_{O_2}}$$

Experimentalmente, obtém-se $K = 3{,}4 \times 10^{-21}$ em 800. K. O valor muito pequeno de K mostra que os reagentes N_2 e O_2 são as espécies dominantes no sistema em equilíbrio.

Podemos resumir estes comentários como (Fig. 9.5):

- Valores grandes de K (maiores do que cerca de 10^3): o equilíbrio favorece os produtos.

Reagentes
Produtos
$K = 10^{-3}$
$K = 1$
$K = 10^3$

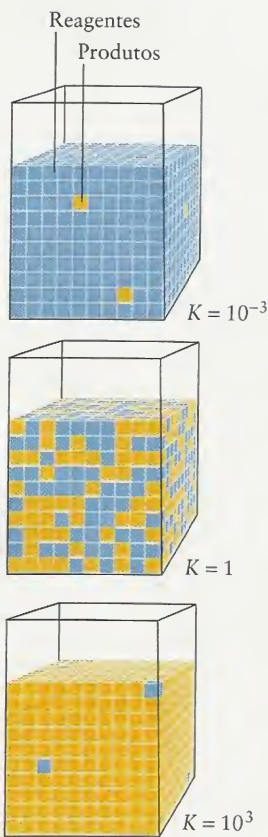



FIGURA 9.5 O tamanho da constante de equilíbrio indica se os reagentes ou os produtos são favorecidos. Neste diagrama, os reagentes são representados por quadrados azuis e os produtos por quadrados amarelos. Observe que os reagentes são favorecidos quando K é pequeno (no alto), os produtos são favorecidos quando K é grande (embaixo) e os reagentes e produtos estão em quantidades iguais quando $K = 1$.

- Valores intermediários de K (aproximadamente no intervalo de 10^{-3} a 10^{3}): o equilíbrio não favorece os reagentes nem os produtos.
- Valores pequenos de K (menores do que cerca de 10^{-3}): o equilíbrio favorece os reagentes.

O exemplo seguinte mostra como usar a constante de equilíbrio para calcular uma concentração de equilíbrio.

Se K é grande, os produtos são favorecidos no equilíbrio. Se K é pequeno, os reagentes são favorecidos.

EXEMPLO 9.5 Cálculo da composição de equilíbrio

Suponha que, em uma mistura em equilíbrio de HCl, Cl_2 e H_2, a pressão parcial de H_2 é 0,42 mPa e que a de Cl_2 é 0,83 mPa. Qual é a pressão parcial de HCl em 500. K, sabendo que $K = 4{,}0 \times 10^{18}$ para $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$?

ESTRATÉGIA No equilíbrio, as pressões parciais dos reagentes e produtos (em bars, 1 bar = 10^5 Pa) satisfazem a expressão para K. Portanto, rearranje a expressão para encontrar a concentração desconhecida e substitua os dados.

SOLUÇÃO As pressões parciais em bars são $P_{H_2} = 4{,}2 \times 10^{-9}$ bar, $P_{Cl_2} = 8{,}3 \times 10^{-9}$ bar. A constante de equilíbrio é fornecida no texto anterior.

De $P_{HCl} = (KP_{H_2}P_{Cl_2})^{1/2}$,

$$P_{HCl} = [(4{,}0 \times 10^{18}) \times (4{,}2 \times 10^{-9}) \times (8{,}3 \times 10^{-9})]^{1/2} = 12$$

Esse resultado significa que, no equilíbrio, a pressão parcial do produto no sistema, 12 bar, é dominante, em comparação com a pequena pressão parcial dos reagentes.

TESTE 9.8A Imagine que as pressões parciais de H_2 e Cl_2 no equilíbrio sejam iguais a 1,0 μPa. Qual é a concentração molar de HCl no equilíbrio em 500. K, sabendo que $K = 4{,}0 \times 10^{18}$?

[*Resposta*: [P_{HCl} = 20 mbar]

TESTE 9.8B Imagine que as pressões parciais no equilíbrio de N_2 e O_2 na reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$, em 800. K, são iguais a 52 kPa. Qual é a pressão parcial no equilíbrio (em pascals) de NO se $K = 3{,}4 \times 10^{-21}$ em 800. K?

Se uma reação ocorre entre reagentes puros, como o valor de Q muda quando a reação se aproxima do equilíbrio? O que acontece se a reação começa com os produtos puros?

9.7 Direção da Reação

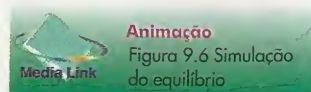
O Exemplo 9.5 trata de um sistema no equilíbrio, mas suponha que a mistura de reação tem concentrações arbitrárias. Como podemos saber se ela tem tendência a formar mais produtos ou a se decompor em reagentes? Para responder essa questão, é preciso, primeiro, conhecer a constante de equilíbrio. Talvez tenhamos de determiná-la experimentalmente ou calculá-la a partir de dados de energia livre padrão. Depois, é preciso calcular o quociente da reação, Q, a partir da composição real da mistura de reação, como descrito na Seção 9.3. Para predizer a tendência de uma determinada mistura de reagentes e produtos de formar mais produtos ou mais reagentes, é necessário comparar Q e K:

- Se $Q > K$, as concentrações ou pressões parciais dos produtos estão muito altas (ou as concentrações ou pressões parciais dos reagentes estão muito baixas) para o equilíbrio. Logo, a reação tende a se processar na direção dos reagentes.
- Se $Q < K$, a reação tende a formar produtos.
- Se $Q = K$, a reação está em equilíbrio e não apresenta tendência a mudar em nenhuma direção.

A Figura 9.6 resume esse comportamento.

O mesmo padrão é visto quando fazemos o gráfico da energia livre de uma mistura de reação em função das mudanças de composição, como na Figura 9.4. A reação tende a se processar na direção da composição do ponto mais baixo da curva, porque essa é a direção da diminuição da energia livre. A composição do ponto mais baixo da curva – o ponto

FIGURA 9.6 Os tamanhos relativos do quociente da reação Q e da constante de equilíbrio K indicam a direção para a qual a reação tende a mudar. As flechas mostram que quando $Q < K$, os reagentes formam produtos (à esquerda) e quando $Q > K$, os produtos formam reagentes (à direita). Não existe tendência a mudanças quando o quociente é igual à constante de equilíbrio (centro).

Animação
Media Link
Figura 9.6 Simulação do equilíbrio

de energia livre mínima – corresponde ao equilíbrio. Para um sistema em equilíbrio, qualquer mudança – seja na direção da reação direta ou da inversa – levaria ao aumento da energia livre, logo, nenhuma mudança seria espontânea. Quando o mínimo de energia livre está muito próximo dos produtos, o equilíbrio favorece fortemente os produtos e a reação "se completa" (Fig. 9.7a). Quando o mínimo de energia livre está muito próximo dos reagentes, o equilíbrio favorece fortemente os reagentes e a reação "não caminha" (Fig. 9.7b).

A reação apresenta tendência a formar produtos se $Q < K$ e a formar reagentes se $Q > K$.

EXEMPLO 9.6 Predição da direção da reação

Uma mistura de hidrogênio, iodo e iodeto de hidrogênio, todos em 55 kPa, foi introduzida em um recipiente aquecido até 783 K. Nessa temperatura, $K = 46$ para $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI$. Diga se HI tem tendência a se formar ou a se decompor em $H_2(g)$ e $I_2(g)$.

ESTRATEGIA É preciso calcular Q e compará-lo com K. Se $Q > K$, os produtos se decompõem até que suas concentrações correspondam a K. O contrário é verdadeiro se $Q < K$. Nesse caso, mais produtos se formam.

SOLUÇÃO Substitua os dados, levando em conta que 55 kPa é quivalente a 0,55 bar, no quociente da reação.

$$\text{De } Q = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2} P_{I_2}}, \qquad Q = \frac{(0{,}55)^2}{(0{,}55) \times (0{,}55)} = 1{,}0$$

Como $Q < K$, conclui-se que a reação tenderá a formar mais produtos e consumir os reagentes.

TESTE 9.9A Uma mistura de H_2, N_2 e NH_3 com pressões parciais 22 kPa, 44 kPa e 18 kPa, respectivamente, foi preparada e aquecida até 500. K. Nessa temperatura, $K = 3{,}6\times10^{-2}$ para a reação C. Verifique se a amônia tende a se formar ou a se decompor.

[*Resposta*: $Q = 6{,}9$; tende a se decompor]

TESTE 9.9B Para a reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, em 298 K, $K = 0{,}98$. Uma mistura de N_2O_4 e NO_2 com pressões parciais iniciais de 2,4 e 1,2 bar, respectivamente, foi preparada a 298 K. Que compostos terão tendência a aumentar sua pressão parcial?

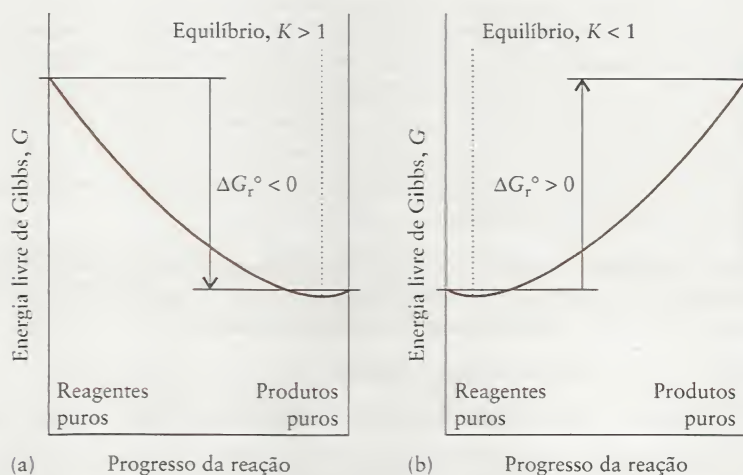



FIGURA 9.7 (a) A reação que tem potencial para se completar ($K > 1$) é aquela em que o mínimo da curva de energia livre (a posição de equilíbrio) situa-se próximo aos produtos puros. (b) A reação que tem pouca tendência a formar produtos ($K < 1$) é aquela em que o mínimo da curva de energia livre situa-se próximo aos reagentes puros.

9.8 Uso das Constantes de Equilíbrio

A constante de equilíbrio de uma reação contém informações sobre a composição de equilíbrio a uma determinada temperatura. Entretanto, em muitos casos, só conhecemos a composição inicial da mistura de reação e temos informações, aparentemente incompletas, sobre a composição em equilíbrio. De fato, as informações que faltam podem usualmente ser inferidas a partir da estequiometria da reação. O procedimento mais fácil é compor uma **tabela de equilíbrio**, isto é, uma tabela em que são mostradas a composição inicial, as mudanças necessárias para atingir o equilíbrio, em termos de uma quantidade desconhecida x, e a composição final do equilíbrio. O procedimento está resumido na Caixa de Ferramentas 9.1 e é ilustrado nos exemplos que seguem.

CAIXA DE FERRAMENTAS 9.1

COMO MONTAR E USAR UMA TABELA DE EQUILÍBRIO

BASE CONCEITUAL

A composição de uma mistura de reação tende a ajustar-se até que as concentrações molares ou as pressões parciais dos gases garantam que $Q_c = K_c$ ou $Q = K$. Uma mudança na disponibilidade de um componente provoca mudanças nos demais segundo a estequiometria da reação.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Escreva a equação química balanceada para o equilíbrio e a expressão correspondente da constante de equilíbrio. Monte, então, uma tabela de equilíbrio como mostramos aqui, com as colunas rotuladas pelas espécies que participam da reação. Na primeira linha, coloque a composição inicial (concentração molar ou a pressão parcial) de cada espécie.

	Espécie 1	Espécie 2	Espécie 3	...
Composição inicial				...
Mudança de composição				...
Composição final				...

A primeira etapa mostra como o sistema da reação foi preparado antes de a reação começar. Como sempre, retire as unidades em concentração molar (em mols por litro) e pressão parcial (em bar). Omita sólidos e líquidos puros.

Etapa 2 Descreva na segunda linha as mudanças de composição necessárias para que a reação atinja o equilíbrio.

Quando não conhecer as mudanças, escreva uma delas como x, ou um múltiplo de x, e use a estequiometria da reação balanceada para expressar as demais mudanças em termos de x.

Etapa 3 Descreva, na terceira linha, a composição de equilíbrio, adicionando a mudança de composição (da etapa 2) ao valor inicial de cada substância (da etapa 1).

Embora a mudança de composição possa ser positiva (aumento) ou negativa (diminuição), o valor de cada concentração ou pressão parcial deve ser sempre positivo.

Etapa 4 Use a constante de equilíbrio para determinar o valor de x, a concentração molar ou pressão parcial desconhecida no equilíbrio.

Um bom hábito é a verificar a resposta, por substituição da composição de equilíbrio na expressão de K.

Uma técnica de aproximação pode simplificar muito os cálculos quando a mudança de composição (x) for menor do que cerca de 5% do valor inicial.* Para usá-la, imagine que x é desprezível quando adicionado ou subtraído de um número. Assim, podemos substituir todas as expressões da forma $A - x$ ou $A - 2x$ por A. Quando x aparece sozinho (quando não é adicionado ou subtraído de outro número), ele não se altera. Logo, uma expressão como $(0,1 - 2x)^2x$ simplifica-se para $(0,1)^2x$, desde que $2x \ll 0,1$ (especificamente, se $x < 0,005$). É importante verificar, no final dos cálculos, que o valor calculado de x é realmente menor do que cerca de 5% dos valores iniciais. Se isso ocorre, então a aproximação é válida. Se não, devemos resolver a equação sem fazer a aproximação.

O procedimento da aproximação é ilustrado no Exemplo 9.7.

Em alguns casos, a equação completa para x é uma equação do segundo grau da forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Quando o procedimento de aproximação não pode ser aplicado, usamos as soluções exatas dessa equação, que são

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Temos de decidir qual das duas soluções dadas por essa expressão é válida (a que tem sinal positivo ou a que tem sinal negativo) verificando que solução é quimicamente possível.

O Exemplo 9.9 ilustra esse procedimento.

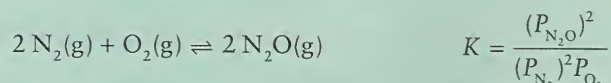
Em outros casos, a equação x, em termos de K, pode ser um polinômio de ordem superior. Se não é possível usar aproximações, uma forma de resolver a equação é usar um programa de computador para encontrar as raízes da equação.

* Por que 5%? Porque estamos ignorando os coeficientes de atividade, as constantes de equilíbrio são aproximadas, e estamos considerando que 5% é o nível típico de inacurácia.

EXEMPLO 9.7 **Amostra de exercício: Cálculo da composição de equilíbrio por aproximação**

Sob certas condições, nitrogênio e oxigênio reagem para formar óxido de dinitrogênio, N_2O. Imagine que uma mistura de 0,482 mol N_2 e 0,933 mol O_2 é colocada em um balão de reação de volume 10,0 L e que se forme N_2O em 800. K, temperatura em que $K = 3{,}2 \times 10^{-28}$. Use o procedimento da Caixa de Ferramentas 9.1 para calcular as pressões parciais dos gases na mistura em equilíbrio.

SOLUÇÃO O equilíbrio é

$$2\,N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,N_2O(g) \qquad K = \frac{(P_{N_2O})^2}{(P_{N_2})^2 P_{O_2}}$$

As pressões parciais iniciais (a partir de $P_J = n_J RT/V$) são

$$P_{N_2} = \frac{(0{,}482\text{ mol}) \times (8{,}3145 \times 10^{-2}\text{ L·bar·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (800.\text{ K})}{10{,}0\text{ L}} = 3{,}21\text{ bar}$$

$$P_{O_2} = \frac{(0{,}933\text{ mol}) \times (8{,}3145 \times 10^{-2}\text{ L·bar·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (800.\text{ K})}{10{,}0\text{ L}} = 6{,}21\text{ bar}$$

Use a estequiometria da reação para expressar as pressões parciais dos produtos em termos de x. Como não existe N_2O, inicialmente, a tabela de equilíbrio, com todas as pressões parciais em bars, é

	N_2	O_2	N_2O
Etapa 1 Pressão parcial inicial	3,21	6,21	0
Etapa 2 Mudança na pressão parcial	$-2x$	$-x$	$+2x$
Etapa 3 Pressão parcial final	$3{,}21 - 2x$	$6{,}21 - x$	$2x$

A estequiometria da reação implica que, se a pressão parcial de O_2 cai por um valor x, então a pressão parcial de N_2 cai $2x$ e a do N_2O aumenta $2x$.

Etapa 4 A substituição dos valores da última linha da tabela na expressão de K leva a

$$K = \frac{(P_{N_2O})^2}{(P_{NO_2})^2 P_{O_2}} = \frac{(2x)^2}{(3{,}21 - 2x)^2(6{,}21 - x)}$$

Quando rearranjada, essa é uma equação cúbica (uma equação em $x3$). É difícil resolver com exatidão as equações cúbicas, mas uma calculadora gráfica ou um programa matemático pode ser usado. Se esse tipo de suporte não está disponível, pode-se usar um procedimento de aproximação para estimar a resposta. Como K é muito pequeno, podemos imaginar que x será pequeno e que podemos substituir $3{,}21 - 2x$ por 3,21 e $6{,}21 - x$ por 6,21.

Essas aproximações simplificam a equação precedente a

$$K \approx \frac{(2x)^2}{(3{,}21)^2 \times (6{,}21)}$$

Essa equação é facilmente resolvida pelo rearranjo a

$$x \approx \left\{\frac{(3{,}21)^2 \times (6{,}21) \times K}{4}\right\}^{1/2}$$

Como $K = 3{,}2 \times 10^{-28}$, obtém-se

$$x \approx \left\{\frac{(3{,}21)^2 \times (6{,}21) \times (3{,}2 \times 10^{-28})}{4}\right\}^{1/2} = 7{,}2 \times 10^{-14}$$

O valor de x é muito pequeno, quando comparado com 3,21 (menor do que 5%), e nossa aproximação é válida. Podemos concluir que, no equilíbrio,

$$P_{N_2} = 3{,}21 - 2x\text{ bar} \approx 3{,}21\text{ bar}$$

$$P_{O_2} = 6{,}21 - x\text{ bar} \approx 6{,}21\text{ bar}$$

$$P_{N_2O} = 2x\text{ mol·L}^{-1} \approx 1{,}4 \times 10^{-13}\text{ bar}$$

Quando substituídos na expressão completa da constante de equilíbrio, esses valores levam a $K = 3{,}1 \times 10^{-28}$, numa boa aproximação com o valor experimental.

TESTE 9.10A As pressões parciais iniciais de nitrogênio e hidrogênio em um vaso rígido selado são 0,010 e 0,020 bar, respectivamente. A mistura é aquecida até uma temperatura em que K = 0,11 para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Quais são as pressões parciais de cada substância na mistura de reação no equilíbrio?

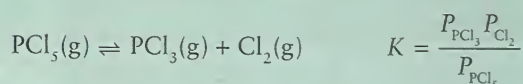
[*Resposta*: : N_2: 0,010 bar; H_2: 0,020 bar; NH_3: $9{,}4 \times 10^{-5}$ bar]

TESTE 9.10B O gás cloreto de hidrogênio foi introduzido em um vaso de reação que continha iodo sólido até que a pressão parcial atingisse 0,012 bar. Na temperatura do experimento, $K = 3{,}5 \times 10^{-32}$ para $2HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2HI(g) + Cl_2(g)$. Imagine que um pouco de I_2 permanece no equilíbrio. Quais são as pressões parciais de cada gás na mistura de reação no equilíbrio?

EXEMPLO 9.8 Amostra de exercício: Cálculo da composição no equilíbrio com o uso de uma equação do segundo grau

Imagine que colocamos 3,12 g de PCl_5 em um recipiente de 500. mL e que a amostra atingiu o equilíbrio com os produtos de decomposição tricloreto de fósforo e cloro em 250.°C, em que K = 78,3. As três substâncias são gases em 250.°C. (a) Use o procedimento geral da Caixa de Ferramentas 9.1 para encontrar a composição da mistura no equilíbrio em mols por litro. (b) Qual é a percentagem de decomposição de PCl_5?

SOLUÇÃO (a) A equação química é

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

A quantidade de PCl_5 adicionada é

$$n_J = \frac{m_J}{M_J} \qquad n_{PCl_5} = \frac{3{,}12\ g}{208{,}24\ g\cdot mol^{-1}} = \frac{3{,}12}{208{,}24}mol$$

O volume do balão é

$$V = (0{,}500\ L) \times \frac{10^{-3}\ m^3}{1\ L} = 5{,}00 \times 10^{-4}\ m^3$$

A pressão parcial inicial de PCl_5 é, portanto,

$$P_J = \frac{n_J RT}{V} \quad P_{PCl_5} = \left(\frac{3{,}12}{208{,}24}mol\right) \times \frac{(8{,}3145\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) \times (523\ K)}{5{,}00 \times 10^{-4}\ m^3}$$
$$= 1{,}30 \times 10^5\ Pa$$

ou 1,30 bar. Logo, usamos P_{PCl_5} = 1,30 na expressão de K e fazemos a mudança de concentração molar ser igual a $-x$ bar. Usando a equação química I, organizamos a seguinte tabela, com as pressões parciais em bars.

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Etapa 1 Pressão parcial inicial	1,30	0	0
Etapa 2 Mudança na pressão parcial	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Pressão parcial final	$1{,}30 - x$	x	x

Etapa 4 A substituição desses valores na expressão da constante de equilíbrio dá

$$K = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{x \times x}{1{,}30 - x} = \frac{x^2}{1{,}30 - x}$$

Temos de resolver

$$\frac{x^2}{1{,}30 - x} = 78{,}3$$

ou

$$x^2 + 78{,}3x - 102 = 0$$

usando a fórmula da solução da equação do segundo grau (veja a Caixa de Ferramentas 9.1):

$$x = \frac{-78{,}3 \pm \sqrt{(78{,}3)^2 - 4 \times (1) \times (-102)}}{2} = -79{,}6 \text{ ou } 1{,}28$$

Como as pressões parciais tem de ser positivas e como x é a pressão parcial de PCl_3, selecionamos 1,28 como sendo a solução. No equilíbrio,

$$P_{PCl_5} = 1{,}30 - x\,\text{bar} = 1{,}30 - 1{,}28\text{ bar} = 0{,}02\text{ bar}$$

$$P_{PCl_3} = x\,\text{bar} = 1{,}28\text{ bar}$$

$$P_{Cl_2} = x\,\text{bar} = 1{,}28\text{ bar}$$

(b) A percentagem de decomposição é igual à variação de pressão parcial multiplicada por 100%:

$$\frac{1{,}28\text{ bar}}{1{,}30\text{ bar}} \times 100\% = 98{,}5\%$$

Isto é, 98,5% de PCl_5 se decompôs no equilíbrio.

TESTE 9.11A O cloreto de bromo, BrCl, decompõe-se em bromo e cloro e atinge o equilíbrio $2BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$, para o qual $K = 32$ a 500. K. Se, inicialmente, BrCl puro está presente na concentração $3{,}30 \times 10^{-3}$ bar, qual é sua pressão parcial na mistura em equilíbrio?

[*Resposta*: 3×10^{-4} bar]

TESTE 9.11B Cloro e flúor reagem em 2.500. K para produzir ClF e atingem o equilíbrio $Cl_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2ClF(g)$ com $K = 20$. Se uma mistura de gases com $P_{Cl_2} = 0{,}200\text{bar}$, $P_{F_2} = 0{,}100\text{bar}$, e $P_{ClF} = 0{,}100\text{bar}$ entra em equilíbrio em 2.500. K, qual é a pressão parcial de ClF na mistura em equilíbrio?

Para calcular a composição de uma reação em equilíbrio, organize uma tabela de equilíbrio em termos de mudanças das concentrações de reagentes e produtos, expresse a constante de equilíbrio conforme essas mudanças e resolva a equação resultante.

RESPOSTA DOS EQUILÍBRIOS A MUDANÇAS DE CONDIÇÕES

Como os equilíbrios são dinâmicos, eles respondem a mudanças das condições em que as reações ocorrem. Quando alteramos um equilíbrio por adição ou remoção de um reagente, o valor de ΔG_r varia e a composição muda até que ΔG_r seja igual a zero novamente. A composição também pode variar para se ajustar a mudanças de pressão ou temperatura. Nas seções seguintes, veremos como Haber usou essas propriedades para manipular o equilíbrio entre a amônia, o nitrogênio e o hidrogênio e aumentar a produção de amônia.

É relativamente fácil prever como a composição de uma reação em equilíbrio tende a mudar quando as condições se alteram. O químico francês Henri Le Chatelier (Fig. 9.8) identificou os princípios gerais:

Princípio de Le Chatelier: Quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação.

Esse princípio empírico, no entanto, não é mais do que uma regra prática. Ele não dá uma explicação nem permite previsões quantitativas. Entretanto, veremos que ele é consistente com a termodinâmica e, ao desenvolvermos a idéia, encontraremos as poderosas conclusões *quantitativas* que podem ser extraídas da termodinâmica.

FIGURA 9.8 Henri Le Chatelier (1850-1936).

9.9 Adição e Remoção de Reagentes

Começaremos por examinar as mudanças de composição do sistema. Imaginemos que a reação de síntese da amônia atingiu o equilíbrio na reação C. Vamos supor, agora, que introduzimos

mais gás hidrogênio no sistema. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a reação tenderá a reduzir ao mínimo o efeito do aumento no número de moléculas de hidrogênio através da reação do hidrogênio com o nitrogênio. Como resultado, forma-se mais amônia. Se, em vez de hidrogênio, tivéssemos adicionado amônia, a reação tenderia a formar reagentes devido à amônia adicionada (Fig. 9.9).

Podemos explicar estas respostas pela termodinâmica, examinando os valores relativos de Q e K (Fig. 9.10). A adição de reagentes faz com que o quociente da reação, Q, fique momentaneamente abaixo de K, porque a concentração dos reagentes aparece no denominador de Q. Como já vimos, quando $Q < K$, a reação responde com a formação de produtos para restaurar a igualdade entre Q e K. Do mesmo modo, a adição de produtos faz com que Q fique momentaneamente acima de K, porque os produtos aparecerem no numerador. Então, como $Q > K$, a reação responde com a formação de reagentes às custas dos produtos até que Q e K fiquem iguais novamente. É importante compreender que K é uma constante que não se altera quando mudam as concentrações. Somente o valor de Q se altera e sempre no sentido de aproximar-se de K.

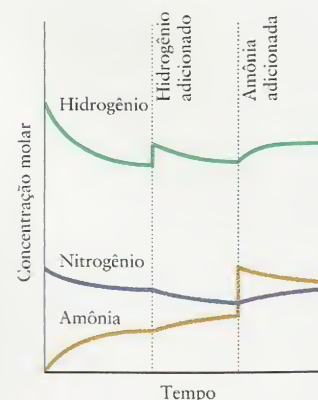
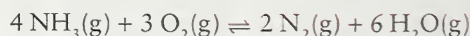



FIGURA 9.9 Estes gráficos mostram as variações de composição que podem ser esperadas quando excesso de hidrogênio e, depois, amônia, são adicionados a uma mistura de nitrogênio, hidrogênio e amônia em equilíbrio. Observe que a adição de hidrogênio resulta na formação de amônia, enquanto que a adição de amônia leva à decomposição de um pouco da amônia adicionada. Em ambos os casos, a mistura ajusta-se a uma composição que está de acordo com a constante de equilíbrio.

EXEMPLO 9.9 Amostra de exercício: Predição do efeito da adição ou remoção de reagentes e produtos

Considere o equilíbrio

$$4\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,N_2(g) + 6\,H_2O(g)$$

Prediga o efeito de (a) a adição de N_2, (b) a remoção de NH_3, (c) a remoção de H_2O sobre cada concentração em equilíbrio.

SOLUÇÃO (a) A adição de N_2 (um produto) à mistura em equilíbrio faz a reação se deslocar na direção de formação dos reagentes, o que aumenta as concentrações de NH_3 e O_2 e diminui a concentração de H_2O. A concentração de N_2 permanece ligeiramente mais alta do que o valor original no equilíbrio, porém mais baixa do que a concentração imediatamente após a adição de excesso de N_2. (b) Quando NH_3 é removido do sistema em equilíbrio, a reação desloca-se no sentido de formar mais reagentes. Portanto, a concentração de O_2 aumenta e as concentrações de N_2 e H_2O diminuem. A concentração de NH_3 será um pouco mais baixa do que o valor original no equilíbrio, mas não tão baixa como era imediatamente após a remoção de NH_3. (c) A remoção de H_2O desloca o equilíbrio na direção dos produtos, o que aumenta a concentração de N_2 e diminui a concentração de NH_3 e O_2. A concentração de H_2O será um pouco mais baixa do que o valor original.

TESTE 9.12A Seja o equilíbrio $SO_3(g) + NO(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + NO_2(g)$. Prediga o efeito de (a) a adição de NO, (b) a remoção de SO_2, (c) a adição de NO_2 sobre o equilíbrio.

[*Resposta*: O equilíbrio tende a se deslocar na direção dos (a) produtos; (b) produtos; (c) reagentes.]

TESTE 9.12B Considere o equilíbrio $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$. Prediga o efeito de (a) a adição de H_2; (b) a remoção de CH_3OH; (c) a remoção de CO sobre o equilíbrio.

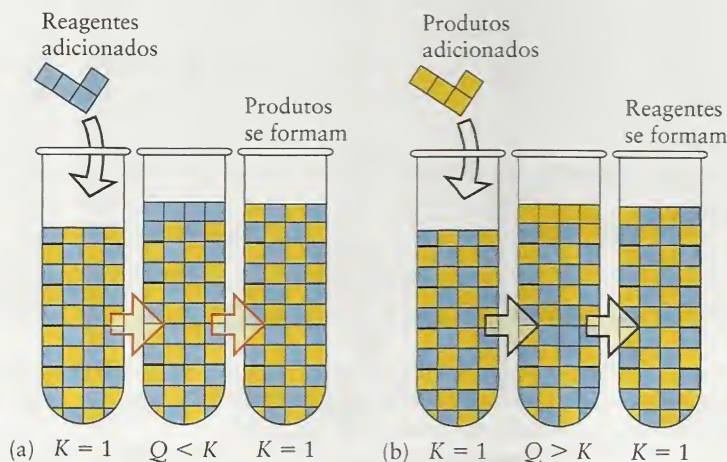



FIGURA 9.10 (a) Quando um reagente (em azul) é adicionado a uma reação em equilíbrio, $Q < K$ e haverá tendência a formar produtos. (b) Quando um produto (em amarelo) é adicionado, $Q > K$ e haverá tendência a formar reagentes. Para essa reação, usamos $K = 1$ para o equilíbrio azul $\rightleftharpoons$ amarelo.

Como as concentrações de todas as espécies mudam quando reagentes ou produtos são adicionados a um sistema em equilíbrio?

Media Link Animação Figura 9.10 Simulação do equilíbrio

O princípio de Le Chatelier sugere um bom caminho para assegurar que a reação continue gerando uma dada substância: basta remover os produtos assim que eles se formam. Ao perseguir o equilíbrio, a reação gera mais produtos. Por essa razão, os processos industriais raramente atingem o equilíbrio. Na síntese comercial da amônia, por exemplo, a amônia é removida continuamente, fazendo-se circular a mistura em equilíbrio por uma unidade de refrigeração na qual somente a amônia condensa. O nitrogênio e hidrogênio reagem para produzir mais produto.

EXEMPLO 9.10 **Cálculo da composição no equilíbrio após a adição de um reagente**

Suponha que a mistura em equilíbrio do Exemplo 9.8 seja perturbada pela adição de 0,0100 mol de Cl_2(g) ao balão (de volume 500. mL) e que o sistema atinja novamente o equilíbrio. Use essas informações e os dados do Exemplo 9.8 para calcular a nova composição de equilíbrio.

ESTRATÉGIA O procedimento geral é semelhante ao descrito na Caixa de Ferramentas 9.1. Escreva a equação química e a expressão da constante de equilíbrio e monte uma tabela de equilíbrio, usando as pressões parciais imediatamente após a adição do reagente (antes que a reação tenha respondido). Como um produto foi adicionado, espera-se que a reação produza mais reagentes. Obtenha as concentrações iniciais de equilíbrio, o valor de K e a equação balanceada a partir do Exemplo 9.8.

SOLUÇÃO A equação química é a da reação I do Exemplo 9.8. As pressões parciais iniciais dos componentes em equilíbrio são $P_{PCl_5} = 0{,}02$ bar, $P_{PCl_3} = 1{,}28$ bar. A adição de 0,0100 mol Cl_2(g) ao balão corresponde a um aumento de pressão parcial de Cl_2(g) igual a

$$\text{De } P_J = \frac{n_J RT}{V},\quad P_{Cl_2} = \frac{(0{,}0100\text{ mol}) \times (8{,}3145\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (523\text{ K})}{5{,}00 \times 10^{-4}\text{ m}^3}$$

$$= 8{,}70 \times 10^4 \text{ Pa}$$

ou 0,87 bar. A pressão parcial total de cloro imediatamente após a adição do gás cloro é portanto 1,28 + 0,87 bar = 2,15 bar. Montamos a seguinte tabela com todas as pressões parciais em bars. Observe que, mesmo com a reação dos produtos para formar o reagente, ainda podemos usar a constante K da reação direta.

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Etapa 1 Pressão parcial inicial	0,02	1,28	2,15
Etapa 2 Mudança na pressão parcial	$+x$	$-x$	$-x$
Etapa 3 Pressão parcial final	$0{,}02 + x$	$1{,}28 - x$	$2{,}15 - x$

Etapa 4 A substituição desses valores de equilíbrio na expressão da constante de equilíbrio dá

$$K = \frac{P_{PCl_3} P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{(1{,}28 - x) \times (2{,}15 - x)}{0{,}02 + x} = \frac{2{,}75 - 3{,}43x + x^2}{0{,}02 + x}$$

Sabemos, a partir do Exemplo 9.8, que $K = 78{,}3$. A adição de produto não afeta esse valor. Rearranjando a expressão à equação do segundo grau $x^2 - 81{,}7x + 1{,}18 = 0$
As raízes dessa equação são 81,7 e 0,02. Como $1{,}28 - x$ é uma pressão parcial, selecionamos $x = 0{,}02$ como a solução aceitável. Logo, no equilíbrio,

$$P_{PCl_5} = 0{,}02 + x\text{ bar} = 0{,}02 + 0{,}02\text{ bar} = 0{,}04\text{ bar}$$

$$P_{PCl_3} = 1{,}28 - x\text{ bar} = 1{,}28 - 0{,}02\text{ bar} = 1{,}26\text{ bar}$$

$$P_{Cl_2} = 2{,}15 - x\text{ bar} = 2{,}15 - 0{,}02\text{ bar} = 2{,}13\text{ bar}$$

Observe que a pressão parcial do reagente aumentou e as pressões parciais dos produtos diminuíram em relação aos valores iniciais.

TESTE 9.13A Suponha que a mistura em equilíbrio do Exemplo 9.7 seja perturbada pela adição de 3,00 mol de N_2(g) e que o sistema estabeleça o equilíbrio. Use essa informação e os dados do Exemplo 9.7 para calcular a nova composição da mistura em equilíbrio.

[*Resposta*: 23,2 bar N_2; 6,21 bar O_2; $1{,}0 \times 10^{-12}$ bar N_2O]

TESTE 9.13B Os gases nitrogênio, hidrogênio e amônia atingiram o equilíbrio em um balão de 1,00 L em 298 K. As pressões parciais de equilíbrio são 0,080 atm N_2, 0,050 atm H_2 e 2,60 atm NH_3. Para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $K = 6,8 \times 10^5$. Calcule as novas pressões parciais em equilíbrio se metade do NH_3 for removido do recipiente e o equilíbrio for restabelecido.

Após a adição de um reagente a uma mistura em equilíbrio, a reação tende a formar produtos. Se um reagente for removido, forma-se mais reagente. Após a adição de um produto, a reação tende a formar reagentes. Se um produto for removido, forma-se mais produto.

9.10 Compressão de uma Mistura de Reação

Um equilíbrio em fase gás responde à compressão – a redução de volume – do vaso de reação. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a composição tende a mudar para reduzir ao mínimo o efeito do aumento da pressão. Por exemplo, na dissociação de I_2 para formar átomos de iodo $I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$, 1 mol de moléculas do reagente na fase gás produz 2 mols de produto na fase gás. A reação inversa diminui o número de moléculas no recipiente e, também, a pressão. Logo, quando a mistura é comprimida, a composição de equilíbrio tende a se deslocar na direção do reagente, I_2, porque isso reduz ao mínimo o efeito do aumento da pressão (Fig. 9.11). A expansão provoca a resposta contrária, isto é, favorece a dissociação de I_2 em átomos livres. Na formação da amônia, 2 mols de moléculas de gás são produzidas a partir de 4 mols de moléculas de gás. Haber compreendeu que, para aumentar o rendimento da amônia, seria preciso conduzir a síntese com gases fortemente comprimidos. O processo industrial utiliza pressões de 250 atm ou mais (Fig. 9.12).

EXEMPLO 9.11 Predição do efeito da compressão sobre o equilíbrio

Diga qual é o efeito da compressão sobre a composição, no equilíbrio, das misturas de reação em que os equilíbrios (a) $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ e (b) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ foram estabelecidos.

ESTRATÉGIA A reação ocorrerá na direção que reduz o efeito do aumento na pressão. A equação química mostra que essa direção corresponde à diminuição do número de moléculas em fase gás.

SOLUÇÃO (a) Na reação direta, duas moléculas NO_2 se combinam para formar uma molécula N_2O_4. Logo, a compressão favorece a formação de N_2O_4. (b) Como nenhuma das direções corresponde à redução do número de moléculas em fase gás, a compressão da mistura terá pouco efeito sobre a composição da mistura no equilíbrio.

TESTE 9.14A Diga qual é o efeito da compressão sobre a composição de equilíbrio na reação $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\ H_2(g)$.

[*Resposta*: Favorece os reagentes.]

TESTE 9.14B Diga qual é o efeito da compressão sobre a composição de equilíbrio da reação $CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$.

Compressão

Expansão

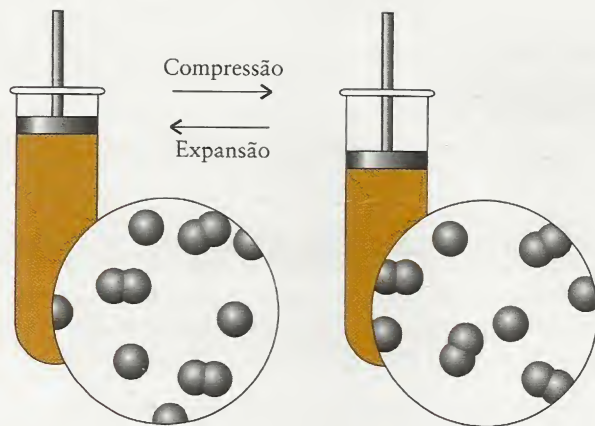



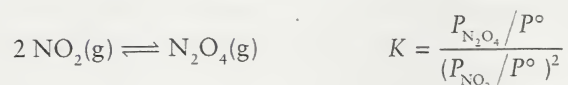
FIGURA 9.11 O princípio de Le Chatelier prediz que, quando uma reação em equilíbrio é comprimida, o número de moléculas em fase gás tende a diminuir. O diagrama ilustra o efeito da compressão sobre o equilíbrio de dissociação de uma molécula diatômica. Observe o aumento da concentração relativa das moléculas diatômicas quando o sistema é comprimido e a diminuição quando o sistema se expande.

FIGURA 9.12 Um dos reatores de alta pressão usados na síntese catalítica da amônia. O reator deve ser capaz de resistir a pressões superiores a 250. atm.

Podemos justificar matematicamente o efeito da compressão sobre uma mistura em equilíbrio mostrando que a compressão de um sistema altera Q e a reação tende a se ajustar na direção que iguala novamente Q ao valor de K.

COMO FAZEMOS ISSO?

Suponha que queremos descobrir o efeito da compressão sobre o equilíbrio do Exemplo 9.11a. Primeiro, escrevemos a constante de equilíbrio na forma completa:

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad K = \frac{P_{N_2O_4}/P^\circ}{(P_{NO_2}/P^\circ)^2}$$

Depois, expressamos K como o volume do sistema. A pressão parcial de cada gás é

$$P_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}RT}{V} \qquad P_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}RT}{V}$$

Logo, a expressão da constante de equilíbrio tem a forma

$$K = \frac{n_{N_2O_4}RT/P^\circ V}{(n_{NO_2}RT/P^\circ V)^2} = \frac{n_{N_2O_4}}{(n_{NO_2})^2} \times \frac{P^\circ V}{RT}$$

Como P°/RT é constante, para que essa expressão permaneça constante quando o volume do sistema reduzir, a razão $n_{N_2O_4}\,/\,(n_{NO_2})^2$ deve aumentar. Isto é, a quantidade de NO_2 deve diminuir e a quantidade de N_2O_4 deve aumentar. Portanto, como já vimos, quando o volume do sistema diminui, o equilíbrio muda na direção do menor número total de moléculas na fase gás.

Suponha que aumentássemos a pressão interna total no vaso de reação bombeando argônio ou outro gás inerte, em volume constante. Os gases que reagem continuariam ocupando o mesmo volume, logo, suas concentrações molares e suas pressões parciais permaneceriam inalteradas apesar da presença de um gás inerte. Nesse caso, portanto, desde que os gases possam ser considerados ideais, a composição de equilíbrio não é afetada, embora a pressão total tenha aumentado.

A compressão de uma mistura de reação em equilíbrio tende a deslocar a reação na direção que reduz o número de moléculas em fase gás. O aumento da pressão pela introdução de um gás inerte não afeta a composição em equilíbrio.

9.11 Temperatura e Equilíbrio

A Tabela 9.1 mostra que a constante de equilíbrio depende da temperatura. No caso de uma reação exotérmica, verifica-se experimentalmente que a formação de produtos é favorecida pelo abaixamento da temperatura. No caso de uma reação endotérmica, pelo contrário, o *aumento* da temperatura favorece os produtos.

O princípio de Le Chatelier está de acordo com essas observações. Podemos imaginar que o aquecimento gerado na reação exotérmica ajuda a compensar o abaixamento da temperatura. Do mesmo modo, podemos imaginar que o calor absorvido em uma reação endotérmica ajuda a compensar o aumento da temperatura. Em outras palavras, *o aumento da temperatura de uma mistura de reação desloca o equilíbrio na direção endotémica.* Um exemplo é a decomposição dos carbonatos. Uma reação como

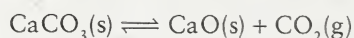
$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

é fortemente endotérmica no sentido direto e a pressão parcial de dióxido de carbono só é apreciável no equilíbrio se a temperatura for alta. Por exemplo, em 800.°C a pressão parcial é 0,22 atm em equilíbrio. Se o aquecimento ocorre em um recipiente aberto, essa pressão parcial nunca é atingida, porque o equilíbrio nunca é atingido. O gás se dispersa e o carbonato de cálcio decompõe-se completamente, deixando um resíduo sólido de CaO – um processo semelhante ao da água que evapora completamente em um recipiente aberto. Entretanto, se o ambiente já for rico em dióxido de carbono, com a pressão parcial acima de 0,22 atm não ocorre decomposição: para cada molécula CO_2 formada, uma é reconvertida a carbonato. Esse processo dinâmico é, provavelmente, o que acontece na superfície de Vênus (Fig. 9.13), onde a pressão parcial do dióxido de carbono está em torno de 87 atm. Essa alta pressão levou à especulação de que a superfície do planeta é rica em carbonatos, apesar da alta temperatura (em torno de 500°C).

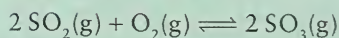
FIGURA 9.13 Uma imagem da superfície de Vênus, produzida por radar. Embora as rochas possuem alta temperatura, a pressão parcial do dióxido de carbono na atmosfera é tão grande que os carbonatos podem ser abundantes.

EXEMPLO 9.12 Predição do efeito da temperatura sobre um equilíbrio

Uma das etapas da produção de ácido sulfúrico é a formação de trióxido de enxofre pela reação de SO_2 com O_2 na presença de um catalisador de óxido de vanádio(V). Diga como se comporta a composição de equilíbrio na síntese do trióxido de enxofre quando a temperatura aumenta.

ESTRATÉGIA O aumento da temperatura de uma mistura em equilíbrio desloca a composição na direção endotérmica da reação. Uma entalpia de reação positiva indica que a reação é endotérmica no sentido direto. Uma entalpia da reação negativa indica que a reação é endotérmica no sentido inverso. Para encontrar a entalpia padrão da reação, use as entalpias padrão de formação que encontram-se no Apêndice 2A.

SOLUÇÃO A equação química é

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

A entalpia padrão de reação no sentido direto é

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(SO_3, g) - 2\Delta H_f^\circ(SO_2, g)\\ &= 2(-395{,}72\ kJ\cdot mol^{-1}) - 2(-296{,}83\ kJ\cdot mol^{-1}) = -197{,}78\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Como a formação do SO_3 é exotérmica, a reação inversa é endotérmica. Logo, o aumento da temperatura da mistura no equilíbrio favorece a decomposição de SO_3 em SO_2 e O_2.

TESTE 9.15A Diga qual é o efeito do aumento da temperatura sobre a composição de equilíbrio da reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$. Veja os dados no Apêndice 2A.

[*Resposta*: Favorece NO_2.]

TESTE 9.15B Diga qual é o efeito da diminuição da temperatura sobre a composição de equilíbrio da reação $2\,CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$. Veja os dados no Apêndice 2A.

O efeito da temperatura na composição de equilíbrio é uma conseqüência da dependência da constante de equilíbrio com a temperatura. A relação entre a constante de equilíbrio e a energia livre padrão da reação na Eq. 10 aplica-se em qualquer temperatura. Portanto, devemos usá-la para relacionar a constante de equilíbrio em uma determinada temperatura ao seu valor em outra determinada temperatura.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para encontrar a relação quantitativa entre as constantes de equilíbrio da mesma reação em duas temperaturas, T_1 e T_2, usamos a equação 10 para escrever a relação entre a energia livre de reação e as constantes de equilíbrio nas duas temperaturas:

$$\Delta G_{r,1}{}^\circ = -RT_1 \ln K_1 \qquad \Delta G_{r,2}{}^\circ = -RT_2 \ln K_2$$

Rearranjando,

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_{r,1}{}^\circ}{RT_1} \qquad \ln K_2 = -\frac{\Delta G_{r,2}{}^\circ}{RT_2}$$

Subtraindo,

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta G_{r,1}{}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta G_{r,2}{}^\circ}{T_2}\right)$$

Neste ponto, introduzimos a definição de $\Delta G_r{}^\circ$ em termos de $\Delta H_r{}^\circ$ e $\Delta S_r{}^\circ$:

$$\Delta G_{r,1}{}^\circ = \Delta H_{r,1}{}^\circ - T_1\Delta S_{r,1}{}^\circ \qquad \Delta G_{r,2}{}^\circ = \Delta H_{r,2}{}^\circ - T_2\Delta S_{r,2}{}^\circ$$

o que dá

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H_{r,1}{}^\circ - T_1\Delta S_{r,1}{}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H_{r,2}{}^\circ - T_2\Delta S_{r,2}{}^\circ}{T_2}\right)$$

$$= -\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H_{r,1}{}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H_{r,2}{}^\circ}{T_2} - \Delta S_{r,1}{}^\circ + \Delta S_{r,2}{}^\circ\right)$$

É razoável assumir que $\Delta H_r{}^\circ$ e $\Delta S_r{}^\circ$ sejam aproximadamente independentes da temperatura na faixa de interesse. Quando fazemos esta aproximação, as entropias de reação se cancelam e temos

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H_r{}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Esta equação é algumas vezes chamada de *isocórica de van't Hoff*, para distinguí-la da equação da pressão osmótica de van't Hoff (Seção 8.17). Uma isocórica é o gráfico da equação de um processo em volume constante.

A expressão que acabamos de derivar é uma versão quantitativa do princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura. Ela é normalmente rearranjada (multiplicando por –1 e usando $\ln a - \ln b = \ln (a/b)$) à **equação de van't Hoff:**

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r{}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (16)^*$$

Nessa expressão, K_1 é a constante de equilíbrio quando a temperatura é T_1, e K_2 é a constante de equilíbrio quando a temperatura é T_2.

Vejamos como a equação de van't Hoff explica o princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura sobre o equilíbrio. Se a reação é endotérmica, então $\Delta H_r{}^\circ$ é positivo. Se $T_2 > T_1$, então, $1/T_2 < 1/T_1$ e o termo entre parênteses também é positivo. Portanto, $\ln (K_2/K_1)$ é positivo, o que significa que $K_2/K_1 > 1$ e, portanto, que $K_2 > K_1$. Em outras palavras, o aumento de temperatura favorece a formação de produtos se a reação é endotérmica. O efeito oposto ocorre para uma reação exotérmica porque $\Delta H_r{}^\circ$ é negativo.

Uma precaução: quando se usa a equação de van't Hoff para reações na fase gás, a constante de equilíbrio deve ser K, não K_c. Se desejarmos um novo valor de K_c para uma reação em fase gás, temos de usar a equação de van't Hoff para calcular, primeiramente, o novo valor de K e, depois, converter K em K_c usando a Eq. 15 na nova temperatura.

EXEMPLO 9.13 Predição do valor da constante de equilíbrio em diferentes temperaturas

A constante de equilíbrio K da síntese da amônia (reação C) é $6{,}8 \times 10^{5}$, em 298 K. Prediga seu valor em 400. K.

ESTRATÉGIA A síntese da amônia é exotérmica, logo, espera-se que a constante de equilíbrio seja menor a uma temperatura mais alta. Para usar a equação de van't Hoff, precisamos ter a entalpia padrão de reação, que pode ser calculada a partir da entalpia padrão de formação encontrada no Apêndice 2A.

SOLUÇÃO A entalpia padrão de reação no sentido direto de C é

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(NH_3, g)$$
$$= 2(-46{,}11\ kJ\cdot mol^{-1}) = -92{,}22\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Portanto, usando a Eq. 16,

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \left(\frac{-9{,}222 \times 10^4\ J\cdot mol^{-1}}{8{,}3145\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\right)\left(\frac{1}{298\ K} - \frac{1}{400.\ K}\right) = -9{,}49$$

Temos

$$K_2 = K_1 e^{-9{,}49} = (6{,}8 \times 10^5) \times e^{-9{,}49} = 51$$

A resposta é próxima do valor experimental 41 na Tabela 9.2. Ela não é igual porque ΔH_r° pode mudar na faixa de temperaturas utilizada.

TESTE 9.16A A constante de equilíbrio K de $2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g)$ é $2{,}5 \times 10^{-25}$ em 298 K. Diga qual é seu valor em 500. K.

[*Resposta*: $2{,}5 \times 10^{-11}$]

TESTE 9.16B A constante de equilíbrio K de $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$é 783, em 523 K. Diga qual é seu valor em 800. K.

O aumento da temperatura de uma reação exotérmica favorece a formação de reagentes. O aumento da temperatura de uma reação endotérmica favorece a formação de produtos.

9.12 Catalisadores e o Trabalho de Haber

Um **catalisador** é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido durante a reação. Veremos mais catalisadores quando discutirmos a velocidade das reações. Contudo, é importante saber, neste momento, que o catalisador não afeta a composição de equilíbrio de uma mistura de reação. Ele pode acelerar a velocidade com que uma reação atinge o equilíbrio mas não afeta a composição de equilíbrio. Ele atua fornecendo um caminho mais rápido para o mesmo destino.

A função do catalisador é discutida em detalhes na Seção 13.14.

Um catalisador aumenta igualmente a velocidade em ambos os sentidos da reação. Portanto, o equilíbrio dinâmico não é afetado. A justificativa termodinâmica desta observação baseia-se no fato de que a constante de equilíbrio depende somente da temperatura e do valor de ΔG_r°. A energia livre padrão de reação só depende das identidades dos reagentes e produtos, e independe da velocidade da reação ou da presença de qualquer substância que não aparece na equação química geral da reação.

Vimos como a compreensão do equilíbrio químico permitiu que Haber aumentasse o rendimento da amônia (Fig. 9.14). Ele reconheceu que era preciso comprimir os gases e remover a amônia à medida que ela se formava. Como vimos, a compressão desloca o equilíbrio da reação na direção da amônia, o que aumenta o rendimento do produto. A remoção da amônia provoca o aumento de sua formação. Haber compreendeu, também, que ele devia conduzir a reação à menor temperatura possível: baixas temperaturas favorecem a formação dos produtos, porque a reação é exotérmica. Entretanto, o nitrogênio e o hidrogênio combinam-se muito lentamente em temperaturas baixas e Haber resolveu esse problema desenvolvendo um catalisador apropriado. O processo de Haber, desenvolvido em colaboração com um en-

FIGURA 9.14 Fritz Haber (1868–1934).

genheiro químico, Carl Bosh, ainda está em uso no mundo todo. Somente nos Estados Unidos, ele é responsável por quase toda a produção anual, acima de $1,6 \times 10^{10}$ kg, de amônia (Fig. 9.15).

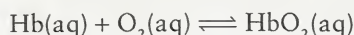
Os catalisadores não afetam a composição de equilíbrio de uma mistura de reação.

FIGURA 9.15 O processo de Haber é utilizado para produzir quase toda a amônia fabricada no mundo. O gráfico mostra como a amônia é usada. Os valores estão em percentagem. Observe que 80% – como se vê pela banda verde – são usados como fertilizantes, diretamente ou após conversão em outros compostos.

9.13 Impacto na Biologia: Homeostase

Como um ser vivo não é um sistema fechado, o equilíbrio em sistemas vivos só pode ser atingido por reações muito rápidas, como as que ocorrem entre ácidos e bases. Em geral, entretanto, nosso organismo mantém certas características relativamente constantes, como a temperatura e os níveis de certas substâncias no sangue. Esse meio benéfico é mantido através do proceso da **homeostase**, isto é, a manutenção de condições internas constantes. A homeostase não é um equilíbrio verdadeiro, pois ocorrem pequenas variações acima e abaixo do ponto desejável. Entretanto, ela responde a mudanças de condições como um sistema em equilíbrio químico e é, portanto, governada pelo princípio de Le Chatelier.

Um processo biológico homeostático importante que envolve os equilíbrios químicos é o transporte de oxigênio. A maior parte do oxigênio do sangue é transportado por hemoglobina (Hb). Quando o sangue flui pelos tecidos dos pulmões, cerca de 98% das moléculas de hemoglobina de ligam a moléculas de oxigênio. Uma pequena quantidade de oxigênio dissolve-se no plasma sanguíneo (a solução em que as células de sangue ficam em suspensão). Entretanto, quando o sangue penetra nos pequenos vasos sanguíneos dos tecidos musculares, chamados capilares, muito longe dos pulmões, as moléculas de hemoglobina ficam cercadas de tecidos que não têm oxigênio. O equilíbrio

$$\text{Hb(aq)} + \text{O}_2\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{HbO}_2\text{(aq)}$$

é perturbado pela redução da concentração do oxigênio dissolvido no sangue. Algumas das moléculas de hemoglobina liberam suas moléculas de oxigênio para restabelecer a composição de equilíbrio. Quando alguém está se exercitando, os músculos usam um outro mecanismo para estimular a hemoglobina a liberar oxigênio nos tecidos musculares. Íons hidrogênio de ácidos substituem as moléculas de oxigênio da hemoglobina. Assim, quando o ácido láctico é produzido pelo trabalho do tecido muscular, aumenta a liberação do oxigênio da hemoglobina.

A Figura 9.16 mostra como a acumulação de O_2 pela hemoglobina e pela mioglobina (Mb), a proteína de armazenamento de oxigênio, varia conforme a pressão parcial do oxigênio. A forma da curva de saturação de Hb mostra que Hb pode acumular O_2 mais efetivamente no pulmão do que Mb e liberá-lo mais facilmente do que Mb em diferentes regiões do organismo. Nos pulmões, onde $P_{O_2} \approx 105$ Torr, 98% das moléculas ligam-se a O_2, um estado de quase completa saturação. No tecido muscular em repouso, a concentração de O_2 corresponde a uma pressão parcial de cerca de 40 Torr, na qual 75% das moléculas Hb estão saturadas com oxigênio. Isso significa que uma quantidade suficiente de oxigênio está disponível caso, de repente, haja atividade muscular. Se a pressão parcial local cai a 20 Torr, a fração de moléculas Hb saturadas cai a cerca de 10%. Note que a parte mais inclinada da curva cai na faixa de pressões parciais de oxigênio de tecidos típicos. A mioglobina, por outro lado, começa a liberar O_2 somente quando P_{O_2} cai abaixo de 20 Torr, logo, ela age como uma reserva para ser utilizada somente quando o oxigênio de Hb estiver esgotado.

FIGURA 9.16 Variação da capacidade de saturação da mioglobina (Mb) e da hemoglobina (Hb) conforme a pressão parcial de oxigênio. As formas diferentes das curvas explicam as diferentes funções das duas proteínas.

Sobrecarregar os mecanismos de balanço dos organismos pode levar a falhas na manutenção da homeostase. O resultado pode ser uma doença rápida, às vezes fatal. Os montanhistas encontram condições de baixo oxigênio em altas altitudes e, se eles escalam a montanha muito rapidamente, os pulmões podem não conseguir liberar oxigênio suficiente para manter a homeostase. Por essa razão, os alpinistas passam algum tempo em acampamentos a grande altitude antes de prosseguir na subida, para que seus organismos se ajustem e produzam mais moléculas de hemoglobina.

A homeostase, um mecanismo semelhante ao equilíbrio químico, permite que os organismos vivos mantenham os processos biológicos em nível constante.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Distinguir equilíbrios homogêneos e heterogêneos, e escrever constantes de equilíbrio para os dois tipos de reação a partir de uma equação balanceada (Exemplo 9.1 e Testes 9.2 e 9.5).
- ❑ 2 Determinar a energia livre de reação a partir do quociente da reação (Exemplo 9.2).
- ❑ 3 Calcular uma constante de equilíbrio a partir da energia livre padrão (Exemplo 9.3).
- ❑ 4 Fazer a conversão entre K e K_c (Exemplo 9.4).
- ❑ 5 Calcular o efeito sobre K de reverter uma reação ou multiplicar a equação química por um fator (Seção 9.5).
- ❑ 6 Calcular uma concentração de equilíbrio (Exemplo 9.5).
- ❑ 7 Predizer a direção de uma reação, dados K e a concentração dos reagentes e produtos (Exemplo 9.6).
- ❑ 8 Usar uma tabela de equilíbrio para executar cálculos de equilíbrio (Caixa de Ferramentas 9.1 e Exemplos 9.7, 9.8 e 9.10).
- ❑ 9 Usar o princípio de Le Chatelier para prever como a composição de equilíbrio de uma mistura de reação é afetada pela adição ou remoção de reagentes, pela compressão ou expansão da mistura, ou pela mudança de temperatura (Exemplos 9.9, 9.11 e 9.12).
- ❑10 Prever o valor de K em diferentes temperaturas (Exemplo 9.13).

EXERCÍCIOS

Reações em Equilíbrio

9.1 Verifique se as seguintes afirmações estão certas ou erradas. Se estiverem erradas, explique por quê.
(a) Uma reação pára quando atinge o equilíbrio.
(b) Uma reação em equilíbrio não é afetada pelo aumento da concentração de produtos.
(c) Se a reação começa com maior pressão dos reagentes, a constante de equilíbrio será maior.
(d) Se a reação começa com concentrações maiores de reagentes, as concentrações de equilíbrio dos produtos será maior.

9.2 Verifique se as seguintes afirmações estão certas ou erradas. Se estiverem erradas, explique por quê.
(a) Em uma reação de equilíbrio, a reação inversa começa assim que os produtos se formam.
(b) Se fizermos uma reação ocorrer mais rapidamente, podemos aumentar a quantidade do produto no equilíbrio.
(c) A energia livre de reação é zero no equilíbrio.
(d) A energia livre padrão de reação é zero no equilíbrio.

9.3 Esquematize graficamente (como na Fig. 9.2) o progresso da reação de decomposição de PCl_5 para dar PCl_3 e Cl_2, usando os valores dados no Exemplo 9.8.

9.4 Esquematize graficamente (como na Fig. 9.2) o progresso da reação $PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$, usando as condições descritas no Exemplo 9.10, começando do ponto em que mais Cl_2 é adicionado e continuando até que o equilíbrio seja restabelecido.

9.5 Escreva a expressão do equilíbrio K_c para cada uma das seguintes reações:
(a) $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl(g) + Cl(g)$
(b) $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$
(c) $2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$

9.6 Escreva a expressão do equilíbrio K para cada uma das seguintes reações:
(a) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$
(b) $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$
(c) $N_2(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons N_2H_4(g)$

9.7 Coloca-se uma amostra de 0,10 mol de ozônio puro, O_3, em um recipiente fechado de 1,0 L e deixa-se que a reação $2\,O_3(g) \rightleftharpoons 3\,O_2(g)$ atinja o equilíbrio. Coloca-se uma amostra de 0,50 mol de ozônio puro em um segundo recipiente de 1,0 L, na mesma temperatura, e deixa-se que atinja o equilíbrio. Sem fazer qualquer cálculo, prediga quais das quantidades abaixo serão diferentes nos dois recipientes e quais serão iguais. (a) quantidade de O_2; (b) concentração de O_2; (c) a razão $[O_2]/[O_3]$; (d) a razão $[O_2]^3/[O_3]^2$; (e) a razão $[O_3]^2/[O_2]^3$. Explique suas respostas.

9.8 Uma amostra de 0,10 mol $H_2(g)$ e uma de 0,10 mol $Br_2(g)$ são colocadas em um recipiente fechado de 2,0 L. Deixa-se que a reação $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$ atinja o equilíbrio. Uma amostra de 0,20 mol HBr é colocada em um segundo recipiente fechado de 2,0 L, na mesma temperatura, e deixa-se que atinja o equilíbrio com H_2 e Br_2. Quais das quantidades abaixo serão diferentes nos dois recipientes? Quais serão iguais? (a) quantidade de Br_2; (b) concentração de H_2; (c) a razão $[HBr]/[H_2][Br_2]$; (d) a razão $[HBr]/[Br_2]$; (e) a razão $[HBr]^2/[H_2][Br_2]$; (f) a pressão total no recipiente. Explique suas respostas.

9.9 Use os seguintes dados, que foram coletados em 460.°C e que são as concentrações molares de equilíbrio, para determinar a constante K_c da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$.

$[H_2]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$[I_2]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$[HI]$ ($mol \cdot L^{-1}$)
$6{,}47 \times 10^{-3}$	$0{,}594 \times 10^{-3}$	0,0137
$3{,}84 \times 10^{-3}$	$1{,}52 \times 10^{-3}$	0,0169
$1{,}43 \times 10^{-3}$	$1{,}43 \times 10^{-3}$	0,0100

9.10 Determine K, a partir dos seguintes dados de equilíbrio coletados em 24°C, para a reação $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$.

P_{NH_3}(bar)	P_{H_2S}(bar)
0,307	0,307
0,364	0,258
0,539	0,174

9.11 Escreva o quociente de reação Q para
(a) $4\,Bi(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Bi_2O_3(s)$
(b) $MgSO_4 \cdot 7H_2O(s) \rightarrow MgSO_4(s) + 7\,H_2O(g)$
(c) $N_2O_3(g) \rightarrow NO(g) + NO_2(g)$

9.12 Escreva o quociente de reação Q para
(a) $3\,ClO^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq)$
(b) $Li_2CO_3(s) \rightarrow Li_2O(s) + CO_2(g)$
(c) $CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$

9.13 Calcule a constante de equilíbrio, em 25°C, de cada uma das seguintes reações a partir dos dados do Apêndice 2A:
(a) a combustão do hidrogênio:
$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g)$
(b) a oxidação do monóxido de carbono:
$2\,CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO_2(g)$

(c) a decomposição do carbonato de cálcio:
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

9.14 Calcule a constante de equilíbrio, em 25°C, de cada uma das seguintes reações a partir dos dados do Apêndice 2A:
(a) a síntese do dissulfeto de carbono a partir do gás natural (metano):
$2\,CH_4(g) + S_8(s) \rightleftharpoons 2\,CS_2(l) + 4\,H_2S(g)$
(b) a produção de acetileno a partir do carbeto de cálcio:
$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$
(c) a oxidação da amônia, na primeira etapa da produção de ácido nítrico:
$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(l)$
(d) a síntese industrial da uréia, um fertilizante comum:
$CO_2(g) + 2\,NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$

9.15 Calcule a energia livre padrão de cada uma das seguintes reações:
(a) $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$, $K = 6{,}8$ em 1200. K
(b) $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$, $K = 1{,}1 \times 10^{-12}$ em 298 K

9.16 Calcule a energia livre padrão de cada uma das seguintes reações:
(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$, $K = 54$ em 700. K
(b) $CCl_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CCl_3CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$, $K = 0{,}30$ em 298 K

9.17 Se $Q = 1{,}0$ para a reação $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g)$ em 25°C, ela tenderá a formar produtos, a formar reagentes ou estará em equilíbrio?

9.18 Se $Q = 1{,}0 \times 10^{50}$ para a reação $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ em 25°C, ela tenderá a formar produtos, a formar reagentes ou estará em equilíbrio?

9.19 (a) Calcule a energia livre da reação $I_2(g) \rightarrow 2\,I(g)$, em 1200. K ($K = 6{,}8$), quando as concentrações de I_2 e I forem 0,13 bar e 0,98 bar, respectivamente. (b) Qual é a direção espontânea da reação? Explique de forma resumida.

9.20 Calcule a energia livre da reação $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow PCl_5(g)$, em 230.°C, quando as pressões parciais de PCl_3, Cl_2 e PCl_5 forem 0,22 bar, 0,41 bar e 1,33 bar, respectivamente. Qual é a direção espontânea da mudança, sabendo que $K = 49$ em 230.°C?

9.21 (a) Calcule a energia livre da reação $N_2(g) \times 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$ quando as pressões parciais de N_2, H_2 e NH_3 forem 4,2 bar, 1,8 bar e 21 bar, respectivamente, na temperatura de 400. K. Para essa reação, $K = 41$ em 400. K. (b) Diga se essa mistura de reação favorece a formação de reagentes, de produtos ou se está no equilíbrio.

9.22 (a) Calcule a energia livre da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$ em 700. K, quando as concentrações de H_2, I_2 e HI forem 0,16 mol·L^{-1}, 0,25 mol·L^{-1} e 2,17 mol·L^{-1}, respectivamente. Para essa reação, $K_c = 54$ em 700. K. (b) Diga se essa mistura de reação favorece a formação de reagentes, de produtos ou se está em equilíbrio.

9.23 Determine K_c para os seguintes equilíbrios a partir do valor de K:
(a) $2\,NOCl(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Cl_2(g)$, $K = 1{,}8 \times 10^{-2}$ em 500. K
(b) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, $K = 167$ em 1073 K

9.24 Determine K_c para os seguintes equilíbrios a partir do valor de K:
(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$, $K = 3{,}4$ em 1000. K
(b) $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, $K = 9{,}4 \times 10^{-2}$ em 24° C

9.25 Para a reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ em 400. K, K = 41. Encontre o valor de K para cada uma das seguintes reações na mesma temperatura:
(a) $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)$
(b) $\frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{3}{2}\,H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$
(c) $2\,N_2(g) + 6\,H_2(g) \rightleftharpoons 4\,NH_3(g)$

9.26 A constante de equilíbrio da reação $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ é $K = 2{,}5 \times 10^{10}$ em 500. K. Encontre o valor de K para cada uma das seguintes reações, na mesma temperatura.
(a) $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$
(b) $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$
(c) $3\,SO_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 3\,SO_3(g)$

9.27 Em uma mistura de H_2, I_2 e HI em equilíbrio na fase gás, em 500. K, $[HI] = 2{,}21 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} e $[I_2] = 1{,}46 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}. Levando em conta o valor da constante de equilíbrio, na Tabela 9.2, calcule a concentração de H_2.

9.28 Em uma mistura de H_2, Cl_2 e HCl em equilíbrio na fase gás, em 1000. K, $[HCl] = 1{,}45 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} e $[Cl_2] = 2{,}45 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}. Use as informações da Tabela 9.2 para calcular a concentração de H_2.

9.29 Em uma mistura de PCl_5, PCl_3 e Cl_2 em equilíbrio na fase gás, em 500. K, $P_{PCl_5} = 1{,}18$ bar e o $P_{Cl_2} = 5{,}43$ bar. Qual é a pressão parcial de PCl_3, sabendo que $K = 25$ para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$?

9.30 Em uma mistura de $SbCl_5$, $SbCl_3$ e Cl_2 em equilíbrio na fase gás, em 500. K, $P_{SbCl_5} = 0{,}072$ bar e $P_{SbCl_3} = 5{,}02$ mbar. Calcule a pressão parcial de Cl_2 no equilíbrio, sabendo que $K = 3{,}5 \times 10^{-4}$ para a reação $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$.

9.31 Para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, $K = 160$ em 500 K. A análise da mistura de reação em 500. K mostrou que sua composição é $P_{H_2} = 0{,}20$ bar, $P_{I_2} = 0{,}10$ bar e $P_{HI} = 0{,}10$ bar. (a) Calcule o quociente da reação. (b) Será que a mistura de reação está em equilíbrio? (c) Caso não esteja, a tendência é formar mais reagentes ou mais produtos?

9.32 A análise de uma mistura de reação mostrou que sua composição é 0,417 mol·L^{-1} N_2, 0,524 mol·L^{-1} H_2 e 0,122 mol·L^{-1} NH_3 em 800. K. Nessa temperatura, $K_c = 0{,}278$ para $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. (a) Calcule o quociente de reação Q_c. (b) Será que a mistura de reação está em equilíbrio? (c) Caso não esteja, a tendência é formar mais reagentes ou mais produtos?

9.33 Um balão de reação de 0,500 L, em 700 K, contém $1{,}20 \times 10^{-3}$ mol $SO_2(g)$, $5{,}0 \times 10^{-4}$ mol $O_2(g)$ e $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol $SO_3(g)$. A 700 K, $K_c = 1{,}7 \times 10^6$ para o equilíbrio $2\,SO_2(g) + O^2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$. (a) Calcule o quociente de reação Q_c. (b) Será que mais $SO_3(g)$ tenderá a se formar?

9.34 Sabendo que $K_c = 62$ para a reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ em 500 K, verifique se há tendência de formar mais amônia se uma mistura de composição $2{,}23 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} N_2, $1{,}24 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} H_2, e $1{,}12 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1} NH_3 estiver em um recipiente em 500 K.

9.35 Quando 0,0172 mol HI é aquecido até 500 K em um recipiente fechado de 2,00 L, a mistura resultante em equilíbrio contém 1,90 g HI. Calcule K_c para a reação de decomposição $2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$.

9.36 Quando 1,00 g do gás I_2 é aquecido até 1.000 K em um recipiente fechado de 1,00 L, a mistura resultante em equilíbrio contém 0,830 g I_2. Calcule K_c para a reação de dissociação $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$.

9.37 Uma amostra de 25,0 g de carbamato de amônio, $NH_4(NH_2CO_2)$, foi colocada em um frasco de 0,250 L sob vácuo e em 25°C. No equilíbrio, o frasco continha 17,4 mg CO_2. Qual é o valor de K_c para a decomposição do carbama-

to de amônio em amônia e dióxido de carbono? A reação é $NH_4(NH_2CO_2)(s) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) + CO_2(g)$.

9.38 Monóxido de carbono e vapor de água, cada um em 200. Torr, foram introduzidos em um recipiente de 250. mL. Quando a mistura atingiu o equilíbrio, em 700.°C, a pressão parcial de CO_2 (g) era 88 Torr. Calcule o valor de K para o equilíbrio $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$.

9.39 (a) Uma amostra de 2,0 mmol $Cl_2(g)$ foi selada em um balão de 2,0 L e aquecida até 1000 K para um estudo de sua dissociação em átomos Cl. Use a informação da Tabela 9.2 para calcular a composição da mistura no equilíbrio. Qual é a percentagem de decomposição de Cl_2? (b) Se 2,0 mmol F2 fosse colocado dentro do recipiente, em vez do cloro, qual seria sua composição de equilíbrio em 1.000 K? (c) Use os resultados das partes (a) e (b) para determinar qual é o mais estável em relação a seus átomos, Cl_2 ou F_2, em 1000 K.

9.40 (a) Uma amostra de 5,0 mmol $Cl_2(g)$ foi selada em um balão de 2,0 L e aquecida em 1200 K, até atingir o equilíbrio de dissociação. Qual é a composição da mistura no equilíbrio? Qual é a percentagem de decomposição de Cl_2? Use as informações da Tabela 9.2. (b) Se 5,0 mol Br_2 fosse colocado dentro do recipiente de reação, em vez do cloro, qual seria sua composição de equilíbrio em 1200 K? (c) Use os resultados das partes (a) e (b) para determinar qual o mais estável em relação a seus átomos, Cl_2 ou Br_2, em 1200 K.

9.41 A pressão inicial de HBr(g) em um balão é 1,2 mbar. Se o recipiente é aquecido até 500 K, qual é a percentagem de decomposição de HBr e qual é a composição da mistura no equilíbrio? Consulte a Tabela 9.2 para os dados da reação.

9.42 A pressão inicial de BrCl(g) em um balão é 1,4 mbar. (a) Se o recipiente é aquecido até 500 K, qual é a percentagem de decomposição de BrCl a Br_2 e Cl_2? (b) Qual é a composição da mistura no equilíbrio? Consulte a Tabela 9.2 para os dados da reação.

9.43 A constante de equilíbrio $Kc = 1,1 \times 10^{-2}$ para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ em 400 K. (a) Sabendo que 1,0 g PCl_5 foi colocado em balão de 250 mL, determine as concentrações molares na mistura em equilíbrio. (b) Qual é a percentagem de PCl_5 decomposta em 400 K?

9.44 Para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, $K_c = 0,61$ em 500. K. (a) Calcule as concentrações molares dos componentes da mistura quando 2,0 g PCl_5 são colocados em um balão de 300. mL e atingem o equilíbrio. (b) Que percentagem de PCl_5 se decompõe em 500 K?

9.45 NH_4HS sólido e 0,400 mol NH_3 (g) são colocados dentro de um balão de 2,0 L, em 24°C, e atingem o equilíbrio $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, para o qual $K_c = 1,6 \times 10^{-4}$. Quais são as concentrações de NH_3 e H_2S no equilíbrio?

9.46 NH_4HS sólido e 0,200 mol de $NH_3(g)$ são colocados dentro de um balão de 2,0 L, em 24°C, e atingem o equilíbrio $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, para o qual $K_c = 1,6 \times 10^{-4}$. Quais são as concentrações de NH_3 e H_2S no equilíbrio?

9.47 Em 760.°C, $K_c = 33,3$ para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Se uma mistura de 0,200 mol PCl_5 e 0,600 mol PCl_3 é colocada em um balão de 4,00 L e aquecida até 760.°C, qual a composição do sistema no equilíbrio?

9.48 Em 760.°C, $K_c = 33,3$ para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Se uma mistura de 0,200 mol PCl_3 e 0,600 mol Cl_2 é colocada em um balão de 8,00 L e aquecida até 760.°C, qual a composição do sistema no equilíbrio?

9.49 A constante de equilíbrio K_c da reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$, em 1200.°C, é $1,00 \times 10^{-5}$. Calcule a concentração molar de NO, N_2 e O_2 no equilíbrio em 1200.°C, em um balão de 1,00 L que inicialmente continha 0,114 mol N_2 e 0,114 mol O_2.

9.50 A constante de equilíbrio K_c da reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$ em 1200.°C é $1,00 \times 10^{-5}$. Calcule a concentração molar de NO, N_2 e O_2 no equilíbrio em 1200°C em um balão de 10,00 L que inicialmente continha 0,0140 mol N_2 e 0,214 mol O_2.

9.51 Uma mistura de reação de 0,400 mol H_2 e 1,60 mol I_2 foi introduzida em um balão de 3,00 L e aquecida. No equilíbrio, 60,0% do gás hidrogênio reagiu. Qual é a constante de equilíbrio da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ nessa temperatura?

9.52 Uma mistura de reação de 0,20 mol N_2 e 0,20 mol H_2 foi colocada em um reator de 25,0 L e aquecida. No equilíbrio, 5,0% do gás nitrogênio reagiu. Qual é o valor da constante de equilíbrio K_c da reação $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ nessa temperatura?

9.53 A constante de equilíbrio K_c da reação $2\ CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g)$ é 0,66, em 2000.°C. Se 0,28 g de CO e 0,032 g de $O_2(g)$ são colocados em um recipiente de 2,0 L e aquecidos até 2000.°C, qual será a composição de equilíbrio do sistema? (Você pode usar um programa gráfico ou uma calculadora para resolver a equação cúbica).

9.54 No processo de Haber de síntese da amônia, K = 0,036 para $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$, em 500 K. Se um reator de 2,0-L é preenchido com N_2 sob 0,025 bar e H_2 sob 0,015 bar, quais serão as pressões parciais da mistura no equilíbrio?

9.55 A reação de um ácido orgânico com um álcool forma ésteres. Por exemplo, a reação do ácido acético, CH_3COOH, com etanol, C_2H_5OH, em um solvente orgânico, forma o éster conhecido como acetato de etila, $CH_3COOC_2H_5$, e água. A reação é

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O \qquad K_c = 4,0 \text{ em } 100°\ C$$

Se as concentrações iniciais de CH_3COOH e C_2H_5OH são 0,32 e 6,30 $mol{\cdot}L^{-1}$, respectivamente, e nenhum dos produtos está presente inicialmente, qual deverá ser a concentração do éster no equilíbrio?

9.56 Na reação de esterificação especificada no Exercício 9.55, se as concentrações iniciais de CH_3COOH e C_2H_5OH fossem 0,024 e 0,059 $mol{\cdot}L^{-1}$, respectivamente, e se a concentração de água na mistura inicial fosse 0,015 $mol{\cdot}L^{-1}$, qual seria a concentração do éster no equilíbrio?

9.57 Em 500 K, a constante de equilíbrio da reação $Cl_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ BrCl(g)$ é $K_c = 0,031$. Se a composição de equilíbrio é 0,495 $mol{\cdot}L^{-1}$ de Cl_2 e 0,145 $mol{\cdot}L^{-1}$ de BrCl, qual é a concentração de Br_2 no equilíbrio?

9.58 A constante de equilíbrio da reação $PCl_3 + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ é $K = 3,5 \times 10^4$ em 760.°C. No equilíbrio, a pressão parcial de PCl_5 era $1,3 \times 10^2$ bar e a do PCl_3 era 9,56 bar. Qual era a pressão parcial de Cl_2 no equilíbrio?

9.59 Uma mistura de reação formada por 2,00 mol CO e 3,00 mol H_2 é colocada em um reator de 10,0 L e aquecida até 1.200 K. No equilíbrio, 0,478 mol CH_4 estava presente no sistema. Determine o valor de K_c da reação $CO(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$.

9.60 Uma mistura formada por 1.000 mol $H_2O(g)$ e 1.000 mol CO(g) é colocada em um reator de 10,00 L a 800 K. No equilíbrio, 0,665 mol $CO_2(g)$ está presente em conseqüência da reação $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$. Quais são

(a) as concentrações de equilíbrio de todas as substâncias e (b) o valor de K_c em 800 K?

9.61 Uma mistura de 0,100 mol de SO_2, 0,200 mol de NO_2, 0,100 mol de NO e 0,150 mol de SO_3 foi preparada em um reator de 5,00 L. A reação $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO_3(g)$ atinge o equilíbrio em 460°C e $K_c = 85,0$. Qual é a concentração de cada substância no equilíbrio?

9.62 Uma amostra de 0,100 mol de H_2S é colocada em um reator de 10,0 L e aquecida até 1132°C. No equilíbrio, 0,0285 mol H_2 estão presentes. Calcule o valor de K_c para a reação $2\ H_2S(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + S_2(g)$.

9.63 A constante de equilíbrio da reação $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ é $K_c = 0,56$, em 250.°C. Após análise, determinou-se que 1,50 mol PCl_5, 3,00 mol PCl_3 e 0,500 mol Cl_2 estavam presentes em balão de 0,500 L, em 250.°C. (a) Será que a reação está em equilíbrio? (b) Se não, em que direção ela tende a se processar e (c) qual é a composição do sistema no equilíbrio?

9.64 Um amostra de 0,865 mol PCl_5 é colocada em um balão de 500. mL. Qual é a concentração de cada substância quando a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ tiver atingido o equilíbrio, em 250.°C (em que $K_c = 1,80$)?

9.65 Em 25°C, $K = 3,2 \times 10^{-34}$ para a reação $2\ HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$. Se um balão de 1,0 L é preenchido com HCl sob 0,22 bar, quais são as pressões parciais de HCl, H_2 e Cl_2 no equilíbrio?

9.66 Se 4,00 L HCl(g), sob 1,00 bar e 273 K, e 26,0 g $I_2(s)$ são transferidos para um balão de 12,00 L e aquecidos até 25°C, qual será a concentração de HCl, HI e Cl_2 no equilíbrio? $K_c = 1,6 \times 10^{-34}$, em 25°C, para $2\ HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$?

9.67 Um reator de 3,00 L é preenchido com 0,342 mol CO, 0,215 mol H_2 e 0,125 mol CH_3OH. O equilíbrio é atingido na presença de um catalisador de óxido de zinco-crômio(III). Em 300.°C, $K_c = 1,1 \times 10^{-2}$ para a reação $CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$? (a) A concentração molar do CH_3OH aumenta, diminui ou permanece inalterada, à medida que a reação se aproxima do equilíbrio? (b) Qual é a composição da mistura no equilíbrio?

9.68 Para a reação $2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$, $K_c = 0,395$, em 350.°C. Uma amostra de 25,6 g NH_3 é colocada em um reator de 5,00 L e aquecida até 350.°C. Quais são as concentrações do NH_3, N_2 e H_2 no equilíbrio?

9.69 A reação $2\ HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$ tem $K = 3,2 \times 10^{-34}$, em 298 K. As pressões parciais iniciais são H_2, 1,0 bar, HCl, 2,0 bar, e, Cl_2, 3,0 bar. No equilíbrio, existe 1,0 mol $H_2(g)$. Qual é o volume do reator? (*Não se surpreenda com o grande volume*).

9.70 Suponha que, na mesma reação do Exercício 9.69, a pressão total de equilíbrio é 3,0 bar e a razão entre os átomos Cl e H é 1:3. Quais são as pressões parciais dos três gases?

Resposta dos Equilíbrios a Mudanças de Condições

9.71 Examine o equilíbrio $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$. (a) Se a pressão parcial de CO_2 aumenta, o que acontece com a pressão parcial de H_2? (b) Se a pressão parcial de CO diminui, o que acontece com a pressão parcial de CO_2? (c) Se a concentração de CO aumenta, o que acontece com a pressão parcial de H_2? (d) Se a concentração de H_2O diminui, o que acontece com a constante de equilíbrio da reação?

9.72 Examine o equilíbrio $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$. (a) Se a pressão parcial de CO_2 aumenta, o que acontece com a pressão parcial de CH_4? (b) Se a pressão parcial de CH_4 diminui, o que acontece com a pressão parcial de CO_2? (c) Se a concentração de CH_4 aumenta, o que acontece com a constante de equilíbrio da reação? (d) Se a concentração de H_2O diminui, o que acontece com a concentração de CO_2?

9.73 A mistura de quatro gases, NH_3, O_2, NO e H_2O colocada em um reator atinge o equilíbrio na reação $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$. Certas mudanças (veja a tabela seguinte) são, então, feitas na mistura. Examine cada mudança separadamente e explique o efeito (aumento, diminuição ou nenhum) que elas provocam nos valores originais de equilíbrio da quantidade da segunda coluna (ou *K*, se for o caso). A temperatura e o volume são mantidos constantes.

Mudança	Quantidade
(a) adicione NO	quantidade de H_2O
(b) adicione NO	quantidade de O_2
(c) remova H_2O	quantidade de NO
(d) remova O_2	quantidade de NH_3
(e) adicione NH_3	*K*
(f) remova NO	quantidade de NH_3
(g) adicione NH_3	quantidade de O_2

9.74 A mistura de quatro substâncias HCl, I_2, HI e Cl_2 colocada em um reator atinge o equilíbrio na reação $2\ HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$. Certas mudanças (especificadas na primeira coluna da tabela seguinte) são, então, feitas na mistura. Examine cada mudança separadamente e explique o efeito (aumento, diminuição ou nenhum) que elas provocam nos valores originais de equilíbrio da quantidade da segunda coluna (ou *K*, se for o caso). A temperatura e o volume são mantidos constantes.

Mudança	Quantidade
(a) adicione HCl	quantidade de HI
(b) adicione I_2	quantidade de Cl_2
(c) remova HI	quantidade de Cl_2
(d) remova Cl_2	quantidade de HCl
(e) adicione HCl	*K*
(f) remova HCl	quantidade de I_2
(g) adicione I_2	*K*

9.75 Determine se os reagentes ou os produtos são favorecidos pelo aumento da pressão total (resultado da compressão) em cada um dos seguintes equilíbrios. Se nenhuma mudança ocorre, explique por quê.
(a) $2\ O_3(g) \rightleftharpoons 3\ O_2(g)$
(b) $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g)$
(c) $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$
(d) $2\ HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$
(e) $Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ Cl(g)$

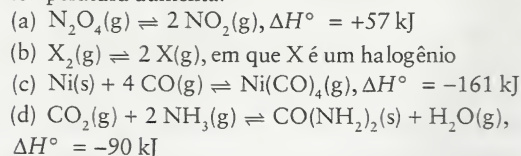
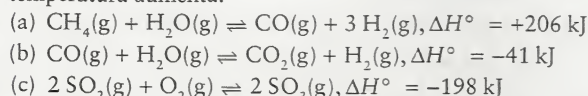
9.76 Determine o que acontece com a concentração da substância indicada quando a pressão total de cada um dos seguintes equilíbrios aumenta (por compressão).
(a) $NO_2(g)$ em $2\ Pb(NO_3)_2(s) \rightleftharpoons 2\ PbO(s) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$
(b) $NO(g)$ em $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$
(c) $HI(g)$ em $2\ HCl(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + Cl_2(g)$
(d) $SO_2(g)$ em $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$
(e) $NO_2(g)$ em $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

9.77 Examine o equilíbrio $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6H_2O(g)$. (a) O que acontece com a pressão parcial de NH_3 quando a pressão parcial de NO aumenta? (b) Será que a diminuição da pressão parcial de NH_3 faz a pressão parcial de O_2 diminuir?

9.78 Examine o equilíbrio $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$. (a) O que acontece com a pressão parcial de SO_3 quando a pressão

parcial de SO_2 diminui? (b) Se a pressão parcial do SO_2 aumenta, o que acontece com a pressão parcial do O_2?

9.79 Diga, para cada um dos seguintes equilíbrios, se haverá deslocamento na direção dos reagentes ou dos produtos quando a temperatura aumenta.
(a) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g), \Delta H° = +57$ kJ
(b) $X_2(g) \rightleftharpoons 2\,X(g)$, em que X é um halogênio
(c) $Ni(s) + 4\,CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g), \Delta H° = -161$ kJ
(d) $CO_2(g) + 2\,NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s) + H_2O(g)$, $\Delta H° = -90$ kJ

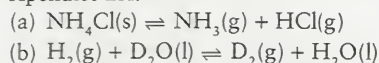
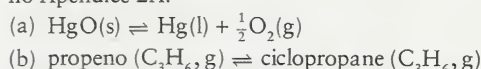
9.80 Diga, para cada um dos seguintes equilíbrios, se haverá deslocamento na direção dos reagentes ou dos produtos quando a temperatura aumenta.
(a) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g), \Delta H° = +206$ kJ
(b) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g), \Delta H° = -41$ kJ
(c) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g), \Delta H° = -198$ kJ

9.81 Uma mistura de $2{,}23 \times 10^{-3}$ mol N_2 e $6{,}69 \times 10^{-3}$ mol H_2 colocada em um reator de 500. mL foi aquecida até 600 K e atingiu o equilíbrio. Será que ocorrerá formação de mais amônia se a mistura em equilíbrio for aquecida até 700. K? Para $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, $K = 1{,}7 \times 10^{-3}$ em 60 K e $7{,}8 \times 10^{-5}$ em 700 K.

9.82 Uma mistura de 1,1 mmol SO_2 e 2,2 mmol O_2 em um reator de 250 mL foi aquecida até 500. K e atingiu o equilíbrio. Será que ocorrerá formação de mais trióxido de enxofre se a mistura em equilíbrio for resfriada até 298 K? Para a reação $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$, $K = 2{,}5 \times 10^{10}$ em 500 K e $4{,}0 \times 10^{24}$ em 298 K.

9.83 Em 500. °C, $K_c = 0{,}061$ para $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. Se a análise mostra que a composição é 3,00 $mol{\cdot}L^{-1}$ N_2, 2,00 $mol{\cdot}L^{-1}$ H_2 e 0,500 $mol{\cdot}L^{-1}$ NH_3, a reação está em equilíbrio? Se não, em que direção a reação tende a se deslocar para atingir o equilíbrio?

9.84 Em 2.500 K, a constante de equilíbrio da reação $Cl_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2\,ClF(g)$ é $K_c = 20$. A análise de uma mistura em um reator, em 2.500 K, revelou a presença de 0,18 $mol{\cdot}L^{-1}$ Cl_2, 0,31 $mol{\cdot}L^{-1}$ F_2 e 0,92 $mol{\cdot}L^{-1}$ ClF. Será que ClF tende a se formar ou a se decompor quando a reação progride até o equilíbrio?

9.85 Calcule a constante de equilíbrio, em 25°C e em 150.°C, para cada uma das seguintes reações. Use os dados disponíveis no Apêndice 2A.
(a) $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$
(b) $H_2(g) + D_2O(l) \rightleftharpoons D_2(g) + H_2O(l)$

9.86 Calcule a constante de equilíbrio, em 25°C e em 150.°C, para cada uma das seguintes reações. Use os dados disponíveis no Apêndice 2A.
(a) $HgO(s) \rightleftharpoons Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$
(b) propeno $(C_3H_6, g) \rightleftharpoons$ ciclopropane (C_3H_6, g)

9.87 Combine a equação de K_c em termos de K com a equação de van't Hoff para obter o análogo da equação de van't Hoff para K_c.

9.88 A vaporização de um líquido pode ser tratada como um caso especial de equilíbrio. Como a pressão de vapor de um líquido varia com a temperatura? *Sugestão*: Verifique o significado de K para a vaporização e obtenha uma versão da equação de van't Hoff que se aplica à pressão de vapor.

9.89 A constante de autoprotólise da água, K_w, é $9{,}9197 \times 10^{-15}$, em 25°C, e $1{,}4689 \times 10^{-14}$ em 30.°C. Imagine que $\Delta H_r°$ é independente da temperatura para essa reação e calcule $\Delta S_r°$ para a reação de autoprotólise. Sugira uma interpretação para o sinal.

9.90 O pK da autoprotólise (pedanticamente, autodeuterólise, porque um deutéron está sendo transferido) da água pesada (D_2O) é 15,136, em 20°C, e 13,8330 em 30°C. Imagine que $\Delta H_r°$ é independente da temperatura para esta reação e calcule $\Delta S_r°$ para a reação de autoprotólise. Sugira uma interpretação para o sinal. Sugira uma razão para que a constante de autoprotólise da água pesada seja diferente da constante da água comum.

Exercícios Integrados

9.91 A reação total da fotossíntese é $6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2(g)$ e $\Delta H° = +2802$ kJ. Suponha que a reação está no equilíbrio. Diga qual é a conseqüência que cada uma das seguinte mudanças teria sobre a composição de equilíbrio (tendência de mudança na direção dos reagentes, tendência de mudança na direção dos produtos, ou não ter conseqüência alguma): (a) o aumento da pressão parcial de O_2; (b) compressão do sistema; (c) aumento da quantidade de CO_2; (d) aumento da temperatura; (e) remoção parcial de $C_6H_{12}O_6$; (f) adição de água; (g) redução da pressão parcial de CO_2.

9.92 A diminuição do ozônio na estratosfera pode ser resumida pela equação $2\,O_3(g) \rightleftharpoons 3\,O_2$. (a) Use os dados do Apêndice 2A e calcule a energia livre padrão da reação e a entropia padrão da reação. (b) Qual é a constante de equilíbrio da reação em 25°C? Qual é o significado de suas respostas com relação à diminuição do ozônio?

9.93 A 1.565 K, a constante de equilíbrio das reações (1) $2\,H_2O(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + O_2(g)$, e (2) $2\,CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g) + O_2(g)$ são $1{,}6 \times 10^{-11}$ e $1{,}3 \times 10^{-10}$, respectivamente. (a) Qual é a constante de equilíbrio da reação (3) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$ na mesma temperatura? (b) Mostre que a maneira pela qual as constantes de equilíbrio são calculadas é coerente com a maneira pela qual os valores de $\Delta G_r°$ são calculados ao combinar-se duas ou mais equações, pela determinação de $\Delta G_r°$ para (1) e (2), e use esses valores para calcular $\Delta G_r°$ e K_3 para a reação (3).

9.94 Em 25°C, $K_c = 4{,}66 \times 10^{-3}$ para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$. Se 2,50 g N_2O_4 e 0,330 g NO_2 são colocados em um balão de 2,00 L, quais são as concentrações de N_2O_4 e NO_2 no equilíbrio?

9.95 Seja α a fração molar das moléculas PCl_5 que foi decomposta em PCl_3 e Cl_2 na reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ em um recipiente de volume constante. Então, a quantidade de PCl_5 no equilíbrio é $n(1 - \alpha)$, em que n é a quantidade inicialmente presente. Derive uma equação para K em termos de α e da pressão total P, e resolva para α em termos de P. Calcule a fração decomposta em 556 K, em que $K = 4{,}96$ e a pressão total é (a) 0,50 bar; (b) 1,00 bar.

9.96 Os três compostos 2-metil-1-propeno(g), *cis*-2-buteno(g) e *trans*-2-buteno(g) são isômeros de fórmula C_4H_8 cuja energias livres padrão de formação são 58,07, + 65,86 e + 62,97 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, respectivamente. Na presença de um catalisador de metal adequado, os três compostos podem se interconverter e resultar em uma mistura em equilíbrio. Qual será a porcentagem de cada isômero no equilíbrio a 25°C?

9.97 (a) Qual é a energia livre padrão da reação $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ quando $K = 1{,}00$? (b) Use os dados do Apêndice 2A para estimar a temperatura em que $K = 1$. (c) Nessa temperatura, um cilindro é cheio com CO(g) em 10,00 bar, $H_2O(g)$ em 10,00 bar, $H_2(g)$ em 5,00 bar e $CO_2(g)$ em 5,00 bar. Qual será a pressão parcial destes gases quando o sistema estiver em equilíbrio? (d) Se o cilindro tivesse sido

cheio com CO(g) em 6,00 bar, $H_2O(g)$ em 4,00 bar, $H_2(g)$ em 5,00 bar e $CO_2(g)$ em 10,00 bar, quais seriam as pressões parciais no equilíbrio?

9.98 Examine o equilíbrio $A(g) \rightleftharpoons 2\,B(g) + 3\,C(g)$ a 25°C. Quando A é colocado em um cilindro, sob 10,0 atm, e o sistema entra em equilíbrio, a pressão final é 15,76 atm. Qual é o $\Delta G_r°$ da reação?

9.99 (a) Use os dados da Tabela 9.2 e calcule as energias livres de formação dos átomos de halogênio X(g) em 1000 K. (b) Mostre que esses dados se correlacionam com a energia das ligações X-X lançando em gráfico a energia livre de formação contra as energias de dissociação das ligações e números atômicos. Explique as tendências que encontrar.

9.100 (a) Suponha que 10,00 g de $NH_3(g)$ puro foram colocados em um cilindro de 4,0 L em 25°C e aquecidos até 127°C. Qual será a pressão total no cilindro quando a reação atingir o equilíbrio? Use o valor de K da Tabela 9.2. (b) Como a constante de equilíbrio da reação em 127°C se compara com o valor calculado a partir dos dados termodinâmicos tabelados no Apêndice 2A?

9.101 Diga, para cada um dos seguintes processos, se a reação tem $K > 1$ ou $K < 1$ na temperatura normal. Indique, nos casos em que $K < 1$, na temperatura normal, se K deve aumentar acima de 1 em temperatura mais baixa ou em temperatura mais alta. Explique suas respostas.
(a) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightarrow CuSO_4(s) + 5\,H_2O(g)$
(b) $KCl(s) \rightarrow K^+(aq) + Cl^-(aq)$
(c) $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$
(d) A combustão de $C_8H_{16}(l)$

9.102 O gás arsina, AsH_3, decompõe-se segundo a reação $2\,AsH_3(g) \rightarrow 2\,As(s) + 3\,H_2(g)$. Em um experimento, arsina pura foi colocada em um balão de 1,00 L, rígido e selado, em 0,52 bar e 298 K. Quando o equilíbrio foi alcançado, a pressão total no balão era 0,64 bar.
(a) Calcule as pressões parciais de H_2 e AsH_3,
(b) Calcule a massa (em gramas) de As produzida no equilíbrio
(c) Calcule K para esta reação.

9.103 (a) Calcule K, em 25°C, para a reação $Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$ a partir dos dados termodinâmicos do Apêndice 2A. (b) Qual é a pressão de vapor do bromo líquido? (c) Qual é a pressão de vapor de Br(g) acima do líquido em uma garrafa de bromo em 25°C? (d) Um estudante deseja adicionar 0,0100 mol Br_2 a uma reação e fará isso enchendo um frasco sob vácuo com vapor de Br_2 de um reservatório que contém somente bromo líquido em equilíbrio com seu vapor. O frasco será selado e, então, transferido para o recipiente da reação. Que volume o frasco do estudante deve ter para que ele possa transferir 1,00 mol $Br_2(g)$ em 25°C?

9.104 Um reator está cheio com $Cl_2(g)$ em 1,00 bar e $Br_2(g)$ em 1,00 bar, que reagem em 1000 K para formar BrCl(g), de acordo com a equação $Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,BrCl(g)$, K = 0,2. Construa um gráfico da energia livre desse sistema em função da pressão parcial de BrCl quando a reação prossegue até o equilíbrio.

9.105 Um reator para produção de amônia pelo processo de Haber está em equilíbrio com $P_{N_2} = 3{,}11$ bar, $P_{H_2} = 1{,}64$ bar, e $P_{NH_3} = 23{,}72$ bar. Se a pressão parcial de N_2 aumentar 1,57 bar, qual será a pressão parcial de cada gás quando o equilíbrio for restabelecido?

9.106 Use os dados da Tabela 9.2 e gráficos padrão de computador para determinar a entalpia e a entropia do equilíbrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ e estimar a entalpia da ligação N–N em N_2O_4. Como esse valor se compara com a entalpia média da ligação N–N.

Media Link

9.107 Use o Gráfico Animado *Variation of Equilibrium Constant* no *site* deste livro para construir gráficos de 250 K a 350 K das reações com energias livres padrão entre +11 $kJ \cdot mol^{-1}$ a +15 $kJ \cdot mol^{-1}$, em incrementos de 1 $kJ \cdot mol^{-1}$. Que constante de equilíbrio é mais sensível a variações de temperatura?

Media Link

9.108 (a) Use gráficos padrão de computador, como os encontrados no *site* deste livro, e dados a 1000. K e 1200. K da Tabela 9.2 para lançar em gráfico as equações de van't Hoff da dissociação dos halogênios diatômicos em seus átomos, $X_2(g) \rightleftharpoons 2\,X(g)$. (b) Use os gráficos para determinar as entalpias e entropias de dissociação. (c) Use esses dados para calcular as entropias molares dos átomos de halogênio na fase gás, X(g).

9.109 A reação $N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$ atinge o equilíbrio em uma solução de clorofórmio, em 25°C, quando as concentrações são 0,405 $mol \cdot L^{-1}$ N_2O_4 e 2,13 $mol \cdot L^{-1}$ NO_2. (a) Calcule a constante K_c da reação. (b) Uma quantidade extra de 1,00 mol NO_2 é adicionada a 1,00 L da mistura e deixa-se que o sistema atinja o equilíbrio novamente, na mesma temperatura. Use o princípio de Le Chatelier para prever a direção da mudança (aumento, diminuição ou nenhuma mudança) para N_2O_4, NO_2 e K_c após a adição de NO_2. (c) Calcule as concentrações finais de equilíbrio após a adição de NO_2 e confirme se suas previsões na parte (b) foram válidas. Se elas não estão de acordo, reveja seus procedimentos e repita-os, se necessário.

9.110 A dependência entre a constante de equilíbrio e a temperatura na reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$, que contribui fortemente para a manutenção de óxidos de nitrogênio na atmosfera, pode ser expressa como $\ln K = 2{,}5 - (21700\text{ K}) \cdot T$. Qual é a entalpia padrão da reação no sentido direto em 298 K?

9.111 Diga qual é a pressão de vapor da água pesada, D_2O, e da água normal, em 25°C, usando os dados do Apêndice 2A. Como esses valores se comparam? Use seu conhecimento das forças intermoleculares para explicar as diferenças observadas.

9.112 Um químico tem de preparar o composto PH_3BCl_3 usando a reação $PH_3(g) + BCl_3(g) \rightarrow PH_3BCl_3(s)$, para a qual $K =$ 19,2 em 60.°C. Escreva a expressão de K. (b) Qual é o valor de K_c nessa reação? (c) Um pouco de PH_3BCl_3 sólido foi adicionado a um balão fechado de 500 mL em 60.°C que já continha 0,0128 mol PH_3. Qual é a concentração de equilíbrio de PH_3? (d) Em 70.°C, $K = 26{,}2$. A reação é exotérmica ou endotérmica? Explique seu raciocínio. (e) Qual é o novo valor de K_c? (f) Os reagentes da reação acima podem ser classificados como ácidos ou bases? Explique sua resposta.

9.113 É possível escolher um "estado padrão" diferente (afinal, as moléculas não "sabem" qual é seu estado padrão) para a pressão ou a concentração de espécies químicas. O estado padrão correspondente aos dados do Apêndice 2A é $P = 1$ bar ou 1 M, como apropriado. Calcule o valor de $\Delta G_f°$ das seguintes espécies, se a condição do estado padrão for alterada (a temperatura continua sendo 298 K).
(a) HI(g), estado padrão corresponde a 1 atm
(b) CO(g), estado padrão corresponde a 1 atm
(c) HCN(g), estado padrão corresponde a 1 Torr
(d) $CH_4(g)$, estado padrão corresponde a 1 Pa

9.114 Os tri-halogenetos de boro podem sofrer reações de redistribuição do tipo $BCl_3(g) + BBr_3(g) \rightleftharpoons BCl_2Br(g) + BClBr_2(g)$. (a) Use fontes de referência padronizadas para encontrar a energia livre padrão de formação dos halogenetos de boro da equação acima (em 298,15 K). (b) Que outras reações de

equilíbrio são possíveis para a interconversão dessas espécies? (c) Antes de fazer qualquer cálculo, diga que compostos estarão presentes em maior quantidade no sistema em equilíbrio que resulta da mistura de números iguais de mols de BCl_3 e BBr_3. (d) Sem fazer cálculos, diga se a pressão parcial de BCl_2Br tem de ser igual à pressão parcial de $BClBr_2$ no equilíbrio. (e) Use as energias livres padrão de formação para calcular a pressão parcial de cada espécie presente no equilíbrio se um recipiente tiver sido preenchido, inicialmente, com $BCl_3(g)$ em 1,00 bar e $BBr_3(g)$ em 1,00 bar. Você precisará usar um programa de computador capaz de resolver um conjunto de equações simultâneas.

9.115 Os dois poluentes do ar, SO_2 e NO_2, podem reagir na atmosfera como a reação $SO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow SO_3(g) + NO(g)$. (a) Diga qual é o efeito das seguintes alterações na quantidade de NO quando a reação entra em equilíbrio em um bulbo de aço inoxidável com entradas para a admissão de compostos químicos: (i) a quantidade de NO_2 aumenta; (ii) SO_3 é removido por condensação; (iii) a pressão é triplicada pela admissão de hélio. (b) Sabendo que $K = 3{,}00$, calcule a quantidade (em mols) de NO_2 que deve ser adicionada a um balão de 20. L que contém 2,4 mol $SO_2(g)$ para formar 1,2 fmol $SO_3(g)$ no equilíbrio.

9.116 O ciclo-hexano (C) e o metil-ciclo-pentano (M) são isômeros de fórmula molecular C_6H_{12}. A constante de equilíbrio do rearranjo $C \rightleftharpoons M$ em solução é 0,140, em 25°C. (a) Preparou-se uma solução com 0,0200 $mol{\cdot}L^{-1}$ de ciclo-hexano e 0,100 $mol{\cdot}L^{-1}$ de metil-ciclo-pentano. Será que o sistema está em equilíbrio? Se não está, será que ele tende a formar mais reagentes ou mais produtos? (b) Quais são as concentrações de ciclo-hexano e metil-ciclo-hexano no equilíbrio? (c) Se a temperatura for aumentada para 50°C, a concentração do ciclo-hexano passa a ser 0,100 $mol{\cdot}L^{-1}$ quando o equilíbrio for restabelecido. Calcule a nova constante de equilíbrio. (d) A reação é exotérmica ou endotérmica, em 25°C? Explique sua conclusão.

9.117 (a) Calcule o valor da constante de equilíbrio, K, da reação $O_2(g) + O(g) \rightleftharpoons O_3(g)$, sabendo que

$$NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + O(g) \qquad K = 6{,}8 \times 10^{-49}$$

$$O_3(g) + NO(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + O_2(g) \qquad K = 5{,}8 \times 10^{-34}$$

(b) A pressão total inicial de uma mistura equimolar dos reagentes é 4,0 bar. Quais são as pressões parciais dos reagentes e produtos no equilíbrio?

9.118 A constante de equilíbrio da reação $H_2(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$ é 0,345, em 298 K. A pressão parcial de H_2 em equilíbrio é 0,7 atm e existe iodo sólido no balão de reação. Um pequeno

Ácidos e Bases

10

Quais São as Idéias Importantes? Os ácidos são doadores de prótons e as bases são aceitadoras de prótons. A composição de uma solução de um ácido ou de uma base sempre se ajusta para satisfazer os valores das constantes de equilíbrio de todas as reações de transferência de prótons que ocorrem.

Por Que Precisamos Estudar esse Assunto? Como os ácidos e as bases são dois dos tipos mais comuns de substâncias do laboratório e do mundo cotidiano, precisamos conhecer suas reações características. Este capítulo estende aos sistemas em água os conceitos de equilíbrio desenvolvidos no Capítulo 9 para os sistemas na fase gás. Os equilíbrios entre ácidos, bases e água em células animais e vegetais são essenciais para a sobrevivência dos organismos. Para manter a sociedade humana e proteger nosso ecossistema, é preciso controlar – usando os conceitos introduzidos neste capítulo – a acidez da chuva, das águas naturais dos lagos e rios, e da água corrente fornecida nas cidades.

O Que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Este capítulo desenvolve a introdução a ácidos e bases apresentada na Seção J. Ele utiliza e ilustra, também, os princípios da termodinâmica (Capítulos 6 e 7) e do equilíbrio químico (Capítulo 9). Utiliza, ainda, os conceitos de ligação hidrogênio (Seção 5.5), polaridade de ligações (Seção 2.13) e força de ligação (Seções 2.15 e 2.16).

Veremos, neste capítulo, o que são ácidos e base, por que alguns ácidos são mais fortes do que outros e por que os ácidos e bases são tão importantes. Vamos utilizar a termodinâmica, particularmente as constantes de equilíbrio, para discutir quantitativamente a força dos ácidos e bases e, assim, desenvolver nossa compreensão do comportamento das espécies em solução. A seguir, usaremos nosso conhecimento dos equilíbrios que envolvem ácidos e bases para examinar sistemas em que mais de um equilíbrio ocorre simultaneamente.

NATUREZA DOS ÁCIDOS E BASES

Quando os químicos percebem que as reações de muitas substâncias têm características comuns, eles formulam uma definição simples que engloba todas essas substâncias. As reações de ácidos e bases são uma excelente ilustração desta abordagem. Tais reações foram inicialmente identificadas nos estudos de soluções de ácidos e bases em água, que levaram às definições de Arrhenius de ácidos e bases (Seção J). Entretanto, os químicos descobriram, posteriormente, que reações entre ácidos e bases também ocorrem em outros solventes e, até mesmo, na ausência de solvente. A definição original teve de ser substituída por uma definição mais ampla que contemplasse este novo conhecimento. Começaremos por ver como essas novas definições podem enriquecer nosso conhecimento das propriedades da matéria e, depois, como expressá-lo quantitativamente.

10.1 Ácidos e Bases de Brønsted-Lowry

Em 1923, o químico dinamarquês Johannes Brønsted propôs as seguintes definições:

Um **ácido** é um doador de prótons.

Uma **base** é um aceitador de prótons.

O termo *próton* nestas definições refere-se ao íon hidrogênio, H^+. Um ácido é uma espécie que contém um **átomo de hidrogênio ácido**, isto é, um átomo de hidrogênio que pode ser transferido na forma do núcleo, o próton, a outra espécie, que age como base. As mesmas definições foram propostas

Será que as moléculas de HCl e H_2O têm de estar em contato para que ocorra transferência de próton?

HCl H_2O Cl^- H_3O^+

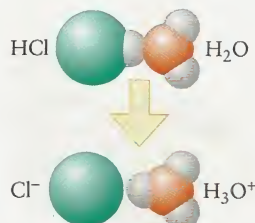
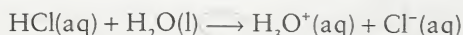



FIGURA 10.1 Quando uma molécula HCl dissolve-se em água, forma-se uma ligação hidrogênio entre o átomo H de HCl (o ácido) e o átomo O de uma molécula de H_2O vizinha (a base). O núcleo do átomo de hidrogênio é arrancado da molécula de HCl e passa a fazer parte do íon hidrônio.

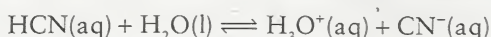
Animação Figura 10.1 Reação de HCl com água — Media Link

independentemente pelo químico inglês Thomas Lowry, e a teoria nelas baseada é chamada de **teoria de Brønsted-Lowry** de ácidos e bases. A transferência de prótons e o equilíbrio rápido estabelecido entre doadores e aceitadores de prótons em solução é o tema central deste e do próximo capítulo.

Mesmo que uma substância possa ser *classificada* como ácido na ausência de uma base, ela só pode *agir* como um ácido na presença de uma base que possa aceitar os prótons ácidos. Um ácido não cede, simplesmente, seu hidrogênio ácido, o próton é *transferido* para a base. Por exemplo, HCl é um ácido de Brønsted. Na fase gás, a molécula HCl permanece intacta. Quando, entretanto, a água dissolve o cloreto de hidrogênio, o átomo de hidrogênio forma uma ligação hidrogênio com o átomo de oxigênio de uma molécula H_2O vizinha e o próton migra para a molécula de água, que aqui age como base (Fig. 10.1). Dizemos que a molécula HCl fica **desprotonada**:

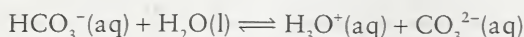
$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Como, em equilíbrio, praticamente todas as moléculas HCl doam seus prótons para a água, HCl é classificado como um *ácido forte*. A reação de transferência de prótons é completa. O íon H_3O^+ é chamado de *íon hidrônio*. Ele é fortemente hidratado em solução e existem evidências de que a espécie é mais bem representada por $H_9O_4^+$. Para nossos fins, entretanto, a formulação do íon hidrônio como H_3O^+ é adequada e nos lembra que a transferência do próton sempre ocorre entre um ácido e uma base. H^+ não existe isoladamente em água.

Outro exemplo de ácido é o cianeto de hidrogênio, HCN, que transfere seus prótons para a água ao formar a solução conhecida como ácido cianídrico, HCN(aq). Entretanto, somente uma pequena fração das moléculas HCN doam seus prótons. Escreveremos o equilíbrio de transferência de prótons com o auxílio de meias-setas:

$$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$$

O equilíbrio entre HCN e sua forma desprotonada, CN^-, é dinâmico. Um "filme" em nível molecular do ácido cianídrico mostraria os prótons sendo trocados incessantemente entre as moléculas de HCN e H_2O, de forma a manter concentração constante, embora pequena, de íons CN^- e H_3O^+. Como somente uma fração das moléculas HCN doam seus prótons, nós classificamos HCN como um *ácido fraco* em água.

A definição de Brønsted também inclui a possibilidade de que um íon seja um ácido (uma opção não permitida pela definição de Arrhenius). Por exemplo, um íon hidrogenocarbonato, HCO_3^-, uma das espécies presentes em águas naturais, pode agir como um doador de prótons fraco. Em água (Fig. 10.2),

Lembre-se de que um ácido de Arrhenius é um composto que produz íons hidrônio em água e que uma base de Arrhenius é um composto que produz íons hidróxido em água.

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Na teoria de Brønsted-Lowry, a força de um ácido depende de quanto ele doa prótons ao solvente. Podemos, portanto, resumir a distinção entre ácidos fortes e fracos como:

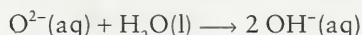
Um ácido forte está completamente desprotonado em solução.

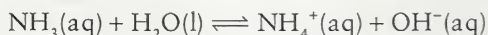
Um ácido fraco está parcialmente desprotonado em solução.

Como praticamente todas as reações em organismos vivos e muitas reações de laboratório ocorrem em água, esse é o solvente a que faremos referência quase sempre.

FIGURA 10.2 As estalactites penduram-se no teto das cavernas e as estalagmites crescem no chão. Ambas são formadas por carbonatos a partir de íons hidrogenocarbonato solúveis carregados, transportados pelas águas do solo.

Uma base de Brønsted é um aceitador de prótons, o que na maior parte dos casos significa que ela tem um par de elétrons livres a que o próton pode se ligar. Por exemplo, o íon óxido é uma base de Brønsted. Na dissolução de CaO em água, o forte campo elétrico do pequeno íon O^{2-}, com alta carga, retira um próton de uma molécula de água vizinha (Fig. 10.3). Ao aceitar o próton, o íon óxido fica **protonado**. Cada íon óxido presente aceita um próton da água e, portanto, O^{2-} é um exemplo de uma *base forte* em água, uma espécie totalmente protonada. A seguinte reação ocorre quase completamente:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(aq)$$

Outro exemplo de base de Brønsted é a amônia. Na dissolução em água, ela é protonada por H_2O.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

O par isolado de elétrons do átomo N da molécula neutra NH_3 tem poder muito menor de retirar o próton do que a carga negativa dupla do íon óxido. Como resultado, somente uma pequena porção das moléculas NH_3 convertem-se em íons NH_4^+ (Fig. 10.4). A amônia é, portanto, um exemplo de *base fraca*. Todas as aminas (Seção 19.8) são bases fracas em água. Como o equilíbrio de transferência de prótons é dinâmico, podemos visualizar, em nível molecular, os prótons sendo incessantemente trocados entre as moléculas de NH_3 e H_2O, de forma a manter uma pequena concentração constante de íons NH_4^+ e OH^-.

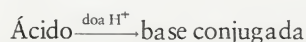
Podemos resumir a distinção entre bases fortes e fracas como:

Uma base forte está completamente protonada em solução.

Uma base fraca está parcialmente protonada em solução.

Como no caso dos ácidos, a força da base depende do solvente. Uma base forte em água pode ser fraca em outro solvente ou vice-versa (veja a Seção 10.8).

Os produtos da transferência de prótons em uma solução em água também podem reagir com esta última. Por exemplo, o íon CN^-, produzido quando HCN perde um próton para a água, pode aceitar um próton de uma molécula de água para formar HCN novamente. Assim, de acordo com a definição de Brønsted, CN^- é uma base. Ela é chamada de "base conjugada" do ácido HCN. Em geral, a **base conjugada** é a espécie produzida quando um ácido doa um próton:

$$\text{Ácido} \xrightarrow{\text{doa } H^+} \text{base conjugada}$$

Como HCN é o ácido que se forma quando um próton se transfere para um íon cianeto, ele é o "ácido conjugado" da base CN^-. Em geral, a **ácido conjugado** é a espécie produzida quando uma base aceita um próton:

$$\text{Base} \xrightarrow{\text{aceita } H^+} \text{ácido conjugado}$$

EXEMPLO 10.1 Amostra de exercício: Escrever as fórmulas de ácidos e bases conjugados

Escreva as fórmulas de (a) a base conjugada de HCO_3^- e (b) o ácido conjugado de O^{2-}.

SOLUÇÃO A fórmula da base conjugada de um ácido tem um íon H^+ a menos do que o ácido. (a) A base conjugada de HCO_3^- é CO_3^{2-} e (b) o ácido conjugado de O^{2-} é OH^-.

TESTE 10.1A Qual é (a) o ácido conjugado de OH^-; (b) a base conjugada de HPO_4^{2-}?

[*Resposta*: (a) H_2O; (b) PO_4^{3-}]

TESTE 10.1B Qual é (a) o ácido conjugado de H_2O; (b) a base conjugada de NH_3?

Enquanto as definições de Arrhenius se limitam a soluções em água, as definições de Brønsted de ácidos e bases são mais gerais e se aplicam, também, às espécies em solventes que não a água e mesmo à fase gás. Por exemplo, quando ácido acético puro é adicionado a amônia líquida, ocorre transferência de prótons e o seguinte equilíbrio é atingido:

$$CH_3COOH(l) + NH_3(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(am) + NH_4^+(am)$$

H_2O O^{2-} OH^- OH^-

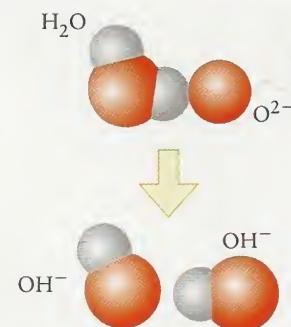
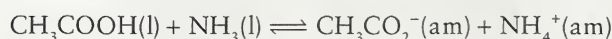



FIGURA 10.3 Quando um íon óxido está presente na água, ele exerce uma atração tão forte sobre o núcleo do átomo de hidrogênio de uma molécula de água vizinha que o íon hidrogênio é puxado para fora da molécula como próton. Como resultado, o íon óxido forma dois íons hidróxido.

Que parte da molécula de amônia está em contato com a molécula de água quando ela aceita um próton?

NH_3 OH^- NH_4^+

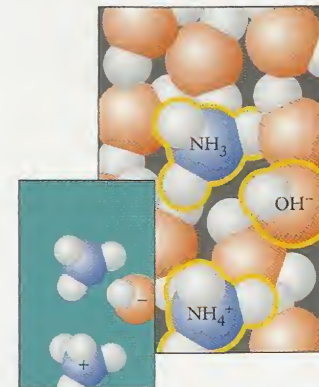
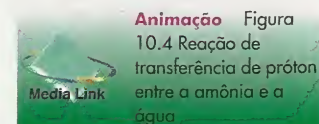
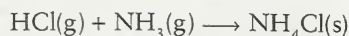



FIGURA 10.4 Nesta representação molecular da estrutura de uma solução de amônia em água em equilíbrio vemos que ainda existem moléculas de NH_3 porque nem todas elas foram protonadas pela transferência de íons hidrogênio da água. Em uma solução típica, somente cerca de 1 em cada 100 moléculas de NH_3 estão protonadas. O detalhe acima mostra apenas as espécies de soluto.

Media Link **Animação** Figura 10.4 Reação de transferência de próton entre a amônia e a água

(O símbolo *am* indica que a espécie está dissolvida em amônia líquida.) Um exemplo de transferência de próton em fase gás é a reação entre os gases cloreto de hidrogênio e amônia. Eles produzem um pó fino de cloreto de amônio, que é freqüentemente encontrado cobrindo superfícies em laboratórios de química:

$$HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

Um ácido é um doador de prótons e uma base é um aceitador de prótons. A base conjugada de um ácido é a base formada quando o ácido doou o próton. O ácido conjugado de uma base é o ácido que se formou quando a base aceitou o próton.

10.2 Ácidos e Bases de Lewis

A teoria de Brønsted-Lowry focaliza a transferência de um próton entre duas espécies. Entretanto, os conceitos de ácido e base são mais amplos do que a simples transferência de prótons. Muitas outras substâncias podem ser classificadas como ácidos ou bases pela definição desenvolvida por G. N. Lewis:

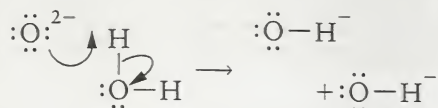
Um **ácido de Lewis** é um aceitador de par de elétrons.

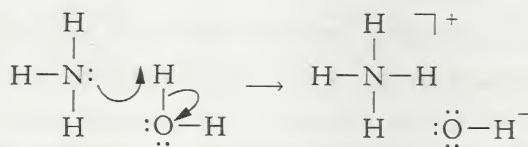
Uma **base de Lewis** é um doador de par de elétrons.

Quando uma base de Lewis doa um par de elétrons a um ácido de Lewis, forma-se uma ligação covalente coordenada, isto é, uma ligação em que os elétrons provêm de um dos átomos (veja a Seção 2.12).

Um próton (H^+) é um aceitador de par de elétrons e, portanto, um ácido de Lewis, porque ele pode unir-se a um par de elétrons isolados de uma base de Lewis. Em outras palavras, um ácido de Brønsted é o fornecedor de um ácido de Lewis particular, o próton. Da mesma forma, uma base de Brønsted é um tipo especial de base de Lewis, uma substância que pode utilizar um par de elétrons isolados para formar uma ligação covalente com um próton.

O íon óxido é uma base de Lewis. Ele forma uma ligação covalente coordenada com o próton, um ácido de Lewis, fornecendo o par de elétrons da ligação:

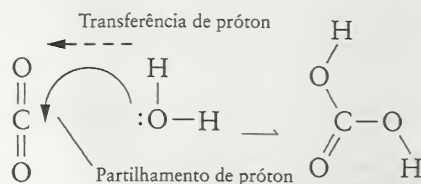
$$:\ddot{O}:^{2-} + H\!-\!\ddot{O}\!-\!H \longrightarrow :\ddot{O}\!-\!H^- + :\ddot{O}\!-\!H^-$$

(As setas curvas mostram a direção do fluxo imaginário de elétrons.) De forma semelhante, quando a amônia, NH_3, uma base de Lewis, é dissolvida pela água, algumas das moléculas aceitam prótons das moléculas de água:

$$H_3N: + H\!-\!\ddot{O}\!-\!H \longrightarrow [NH_4]^+ + :\ddot{O}\!-\!H^-$$

As bases de Lewis são também bases de Brønsted. Entretanto, os ácidos de Lewis não são necessariamente ácidos de Brønsted, porque um ácido de Lewis não precisa ter um átomo de hidrogênio.

Os óxidos de metal solúveis são bases fortes, porém, muitos óxidos de ametais são ácidos de Lewis que reagem com água para dar ácidos de Brønsted. Um exemplo é a reação de CO_2 com água:

Transferência de próton

$$O\!=\!C\!=\!O + H\!-\!\ddot{O}\!-\!H \longrightarrow (HO)_2C\!=\!O$$

Partilhamento de próton

Para maior clareza, mostramos apenas um dos pares isolados.

Nesta reação, o átomo C de CO_2, o ácido de Lewis, aceita um par de elétrons do átomo O de uma molécula de água, a base de Lewis, e um próton migra de um átomo de oxigênio de H_2O para um átomo de oxigênio de CO_2. O produto, a molécula H_2CO_3, é um ácido de Brønsted.

TESTE 10.2A Identifique (a) os ácidos e as bases de Brønsted nos reagentes e produtos do equilíbrio de transferência de prótons $HNO_2(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + H_2PO_4^-(aq)$. (b) Que espécies (não necessariamente explícitas) são ácidos de Lewis e que espécies são bases de Lewis?

[*Resposta*: Ácidos, HNO_2, $H_2PO_4^-$; bases, HPO_4^{2-} e NO_2^-;
(b) Ácido de Lewis, H^+; base de Lewis, HPO_4^{2-} e NO^{2-}]

TESTE 10.2B Identifique (a) os ácidos e as bases de Brønsted nos reagentes e produtos do equilíbrio de transferência de prótons $HCO_3^-(aq) + NH_4^+(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + NH_3(aq)$. (b) Que espécies (não necessariamente explícitas) são ácidos de Lewis e que espécies são bases de Lewis?

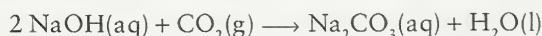
Um ácido de Lewis é um aceitador de par de elétrons. Uma base de Lewis é um doador de par de elétrons. Um próton é um ácido de Lewis que se liga a um par isolado de elétrons fornecido por uma base de Lewis.

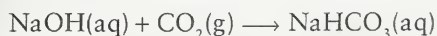
10.3 Óxidos Ácidos, Básicos e Anfotéricos

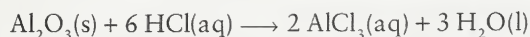
Acabamos de ver que alguns óxidos podem reagir com água como ácidos ou bases de Lewis. Um **óxido ácido** é um óxido que reage com água para formar um ácido de Brønsted. Um **óxido básico** é um óxido que reage com água para formar uma base de Brønsted. Os óxidos ácidos são compostos *moleculares*, como CO_2, que reagem com bases para dar um sal e água. Ao contrário, os óxidos básicos são compostos *iônicos*, como CaO, que reagem com ácidos para dar um sal e água. Por exemplo, o óxido de magnésio, um óxido básico, reage com ácido clorídrico:

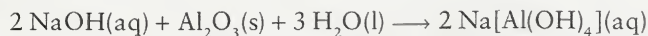
$$MgO(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$$

Nesta reação, a base O^{2-} aceita dois prótons dos íons hidrônio da solução de ácido clorídrico. O dióxido de carbono, um óxido ácido, reage com a base de Lewis, OH^-, presente em uma solução de hidróxido de sódio em água:

$$2\,NaOH(aq) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

A crosta branca que se vê, com freqüência, nas lentilhas de hidróxido de sódio é uma mistura de carbonato de sódio formado dessa maneira e de hidrogenocarbonato de sódio formado em uma reação semelhante:

$$NaOH(aq) + CO_2(g) \longrightarrow NaHCO_3(aq)$$

Os metais formam, tipicamente, óxidos básicos e os ametais formam óxidos ácidos, mas o que acontece com os elementos que ficam na fronteira diagonal entre os metais e ametais? Nessa região, do berílio ao polônio, o caráter de metal funde-se com o caráter de ametal e os óxidos desses elementos têm caráter ácido e caráter básico (Fig. 10.5). Substâncias que reagem com ácidos e com bases são chamadas de **anfóteras**, da palavra grega para "ambos". O óxido de alumínio, Al_2O_3, por exemplo, é anfótero. Ele reage com ácidos:

$$Al_2O_3(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Porém, também reage com bases:

$$2\,NaOH(aq) + Al_2O_3(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Na[Al(OH)_4](aq)$$

O produto da segunda reação é o aluminato de sódio, que contém o íon aluminato, $Al(OH)_4^-$. A Fig. 10.5 mostra outros elementos do grupo principal que formam óxidos anfotéricos. O caráter ácido, anfotérico ou básico dos óxidos dos metais do bloco-*d* dependem de seu estado de oxidação (Fig. 10.6, veja também o Capítulo 16).

Os metais formam óxidos básicos e os ametais formam óxidos ácidos. Os elementos da linha diagonal, do berílio ao polônio, e vários metais do bloco-d formam óxidos anfóteros.

2	13/III	14/IV	15/V	16/VI
BeO	B			
	Al_2O_3	Si		
	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_3	
	In_2O_3	SnO SnO_2	Sb_2O_3	Te
		PbO PbO_2	Bi_2O_3	Po

FIGURA 10.5 Os elementos da linha diagonal dos metalóides e próximos a ela formam tipicamente óxidos anfotéricos (indicados pelas letras vermelhas).

A química dos óxidos ácidos e básicos é mais explorada nos Capítulos 14 a 16.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc +3	Ti +4	V +4	Cr +4	Mn +4	Fe +4,+3	Co +3	Ni +3	Cu +2	Zn +2

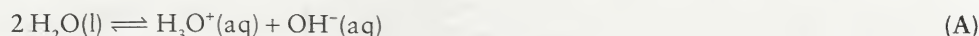
FIGURA 10.6 Certos elementos do bloco *d* formam óxidos anfotéricos, particularmente em estados de oxidação intermediários (como mostramos aqui para a primeira série).

A transferência de próton que ocorre na autoprotólise é unimolecular ou é bimolecular?

10.4 Troca de Prótons entre Moléculas de Água

Uma importante conseqüência das definições de Brønsted de ácidos e bases é que a mesma substância pode funcionar como ácido e como base. Vimos, por exemplo, que uma molécula de água aceita um próton de uma molécula de ácido (como HCl ou HCN) para formar um íon H_3O^+. Logo, a água é uma base. Entretanto, uma molécula de água pode doar um próton a uma base (como O^{2-} ou NH_3) e tornar-se um íon OH^-. Assim, a água é, também, um ácido. Dizemos, então, que a água é **anfiprótica**, isto é, que ela pode agir como doadora e como aceitadora de prótons.

Como a água é anfiprótica – porque ela funciona como ácido e como base – ocorre transferência de prótons entre moléculas de água até mesmo em água pura. A reação é muito rápida e o equilíbrio

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad \text{(A)}$$

está sempre presente na água e em suas soluções. Em cada copo de água, prótons dos átomos de hidrogênio migram incessantemente de uma molécula para outra. Esse tipo de reação, em que uma molécula transfere um próton para outra molécula igual, é chamado de **autoprotólise** (Fig. 10.7). Como as ligações O—H são fortes, podemos esperar que a fração de prótons transferida seja muito pequena.

A constante de equilíbrio para a reação A é

$$K = \frac{a_{H_3O^+}a_{OH^-}}{(a_{H_2O})^2}$$

Em soluções diluídas em água (as únicas que usaremos neste capítulo), o solvente está quase puro, logo, sua atividade pode ser considerada igual a 1. A expressão resultante é chamada de **constante de autoprotólise** da água e é escrita K_w:

$$K_w = a_{H_3O^+}a_{OH^-} \qquad \text{(1a)}$$

Como vimos na Seção 9.3, a atividade de um soluto J em uma solução diluída é aproximadamente igual à molaridade relativa à molaridade padrão, $[J]/c°$, logo, uma forma prática dessa expressão é

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad \text{(1b)*}$$

em que, como no Capítulo 9, simplificamos a expressão pela substituição de $[J]/c°$ por$[J]$, o valor numérico da molaridade.

Em água pura, em 25°C, as concentrações molares de H_3O^+ e OH^- são iguais e têm o valor experimental $1{,}0 \times 10^{-7}$mol·L^{-1}. Assim,

$$K_w = (1{,}0 \times 10^{-7}) \times (1{,}0 \times 10^{-7}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

As concentrações de H_3O^+ e OH^- são muito pequenas em água pura, o que explica por que a água pura é tão má condutora de eletricidade. Para imaginar o grau extremamente baixo da autoprotólise, imagine cada letra deste livro como uma molécula de água. Precisaríamos procurar em mais de 50 exemplares para encontrar uma molécula de água ionizada. A reação de autoprotólise é endotérmica ($\Delta H_r° = +56$ kJ·mol^{-1}) e, por isso, podemos esperar que K_w aumente de acordo com a temperatura. Todos os cálculos deste capítulo, entretanto, serão feitos para 25°C.

Chegamos, agora, em um ponto muito importante, que será a base de boa parte deste e do próximo capítulo. *Como K_w é uma constante de equilíbrio, o produto das concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- é sempre igual a K_w.* Podemos aumentar a concentração de íons H_3O^+ por adição de ácido, porém, a concentração de íons OH^- decresce para manter o valor de K_w. Alternativamente, podemos aumentar a concentração de íons OH^- por adição de base, mas, então, a concentração de íons H_3O^+ diminui. O equilíbrio de autoprotólise interliga as concentrações de H_3O^+ e OH^- como uma gangorra; quando uma sobe, a outra desce (Fig. 10.8).

OH$^-$ H$_3$O$^+$

FIGURA 10.7 Como resultado da autoprotólise, a água pura é formada por íons hidrônio e íons hidróxido, além das moléculas de água. A concentração dos íons que resultam da autoprotólise é de cerca de 10^{-7} mol·L^{-1}, logo, somente 1 molécula em 200 milhões está ionizada. O destaque mostra somente os íons.

Media Link **Animação** Figura 10.7 Autoprotólise da água

K_w também é conhecida como *constante de ionização* da água e, às vezes, como *constante de produção de íons*.

Por que os íons hidrônio e hidróxido se movem aparentemente com maior rapidez do que outros tipos de íons?

Concentração de H_3O^+

Concentração de OH^-

FIGURA 10.8 O produto das concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em água (água pura e soluções em água) é constante. Se a concentração de um tipo de íon cresce, a do outro deve decrescer, para manter constante o produto das concentrações.

Media Link **Animação** Figura 10.8 Migração de íons hidrônio e hidróxido na água

EXEMPLO 10.2 Cálculo das concentrações dos íons em uma solução de base forte

Quais são as molaridades de H_3O^+ e OH^- em 0,0030 M $Ba(OH)_2(aq)$, em 25°C?

ESTRATÉGIA O ânion de uma base forte está quase que inteiramente presente em água como OH^-. Primeiramente, decida se a base é forte. Depois, examine, pela fórmula química, quantos íons OH^- são fornecidos por fórmula unitária e calcule a molaridade desses íons na solução. Para encontrar a molaridade dos íons H_3O^+, use a constante de autoprotólise da água $K_w = [H_3O^+][OH^-]$.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Pela Tabela J.1, o bário é um metal alcalino terroso.	$Ba(OH)_2$ é uma base forte.
Etapa 2 De $Ba(OH)_2(s) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	1 mol $Ba(OH)_2 \simeq 2$ mol OH^-
Etapa 3 A molaridade de OH– é o dobro da molaridade de $Ba(OH)_2(aq)$	$[OH^-] = 2 \times 0{,}0030\ mol{\cdot}L^{-1} = 0{,}0060\ mol{\cdot}L^{-1}$
Etapa 4 Encontre a molaridade dos íons H_3O^+ a partir de $K_W = [H_3O^+][HO^-]$	$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}0060} = 1{,}7 \times 10^{-12}$

A molaridade dos íons H_3O^+ na solução é $1{,}7 \times 10^{-12}\ mol{\cdot}L^{-1}$.

TESTE 10.3A Estime as molaridades de H_3O^+ e de OH^-, em 25°C, em $6{,}0 \times 10^{-5}$ M HI(aq).

[*Resposta*: (a) $6{,}0 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $1{,}7 \times 10^{-10}\ mol{\cdot}L^{-1}$]

TESTE 10.3B Estime as molaridades de (a) H_3O^+ e de (b) OH^-, em 25°C, em $2{,}2 \times 10^{-3}$ M NaOH(aq).

Nas soluções em água, as concentrações dos íons H_3O+ e OH^- estão relacionadas pelo equilíbrio de autoprotólise. Se uma concentração aumenta, a outra diminui para manter o valor de K_w.

10.5 Escala de pH

Até agora, vimos, *qualitativamente*, que os íons hidrônio estão presentes na água e que, em soluções de ácidos ou bases em água, a concentração de íons H_3O^+ depende da concentração do soluto. Devemos, agora, expressar *quantitativamente* essa concentração e ver como ela depende da concentração do ácido ou da base na solução. Uma pequena dificuldade é que a molaridade dos íons H_3O^+ pode variar em muitas ordens de grandeza: em algumas soluções pode ser maior do que 1 $mol{\cdot}L^{-1}$ e, em outras, menor do que $10^{-14}\ mol{\cdot}L^{-1}$. Os químicos evitam a dificuldade de lidar com essa faixa extensa de valores usando logaritmos. Eles indicam a molaridade do íon hidrônio em termos do **pH** da solução, isto é, o logaritmo negativo (na base 10) da atividade do íon hidrônio:

A escala de pH foi introduzida pelo químico dinamarquês Søren Sorensen, em 1909, em seu trabalho de controle de qualidade da fabricação de cervejas, e é agora usada na ciência, medicina e engenharia.

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \quad (2a)$$

em que (para soluções suficientemente diluídas para serem tratadas como ideais) $(a_{H_3O^+} = [H_3O^+)]/c°$. Como no Capítulo 9, simplificamos a expressão fazendo $[H_3O^+]$ igual ao valor numérico da molaridade dos íons H_3O^+.

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (2b)*$$

Assim, o pH da água pura, em que a molaridade dos íons H_3O^+ é $1{,}0 \times 10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}$, em 25°C, é

$$pH = -\log (1{,}0 \times 10^{-7}) = 7{,}00$$

Note que o número de dígitos que segue a vírgula do valor numérico de pH é igual ao número de algarismos significativos da molaridade correspondente, porque os dígitos que precedem a vírgula correspondem simplesmente à potência 10 dos dados (como em $\log 10^5 = 5$). A maior parte das soluções usadas em química tem pH no intervalo de 0 a 14, mas valores fora dessa faixa são possíveis.

O valor negativo do logaritmo é usado para permitir que a maior parte dos valores de pH sejam números positivos.

O sinal negativo na definição do pH significa que, quanto maior for a concentração molar de H_3O^+, menor será o pH:

- O pH da água pura é 7.

- O pH de uma solução ácida é menor do que 7.
- O pH de uma solução básica é maior do que 7.

Note que quando a concentração do ácido aumenta, o pH diminui. Como o pH é um logaritmo comum, na base 10, a mudança de uma unidade de pH significa que a molaridade do íon H_3O^+ mudou por um fator igual a 10. Por exemplo, quando a molaridade do íon H_3O^+ cresce por um fator de 10, de 10^{-5} mol·L^{-1} para 10^{-4}·mol·L^{-1}, o pH diminui de 5 para 4.

EXEMPLO 10.3 Cálculo do pH a partir da molaridade

Qual é o pH de (a) o sangue humano, no qual a molaridade dos íons H_3O^+ é igual a $4,0 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1} (b) 0,020 M HCl(aq); (c) 0,040 M KOH(aq)?

ESTRATÉGIA O pH é calculado pela Eq. 2. Para ácidos fortes, a molaridade dos íons H_3O^+ é igual à molaridade do ácido. No caso de ácidos, espere pH < 7. Para bases fortes, encontre, primeiro, a molaridade dos íons OH^-, depois, converta a molaridade para $[H_3O^+]$ usando $[H_3O^+][OH^-] = K_w$, como descrito no Exemplo 10.2. No caso de bases, espere pH > 7.

SOLUÇÃO (a) De $pH = -\log [H_3O^+]$,

$$pH = -\log (4,0 \times 10^{-8}) = 7,40$$

(b) Como o HCl é um ácido forte, ele está completamente desprotonado e $[H_3O^+] = 0,020$ mol·L^{-1}.

$$pH = -\log 0,020 = 1,70$$

(c) **Etapa 1** Como KOH é uma base forte e KOH ≏ OH, $[OH^-] = [KOH]$

$$[OH^-] = 0,040 \text{ mol·L}^{-1}$$

Etapa 2 De $[H_3O^+] = [OH^-] = K_w$,

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,040} = 2,5 \times 10^{-13}$$

Etapa 3 De $pH = -\log [H_3O^+]$,

$$pH = -\log (2,5 \times 10^{-13}) = 12,60$$

TESTE 10.4A Calcule o pH de (a) amônia para a limpeza doméstica, em que a molaridade dos íons OH^- é cerca de (a) 3×10^{-3} mol·L^{-1}; (b) $6,0 \times 10^{-5}$ M $HClO_4$(aq).

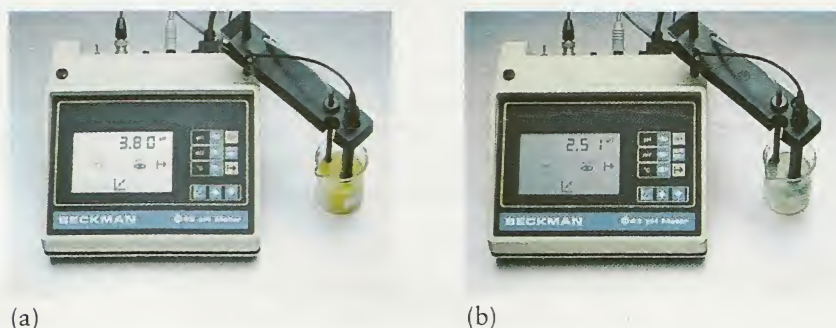
[*Resposta*: (a) 11,5; (b) 4,22]

TESTE 10.4B Calcule o pH de 0,077 M NaOH(aq).

Os indicadores são discutidos na Seção 11.6

Podemos estimar rapidamente o pH de uma solução em água usando um *papel indicador universal*, que muda de cor em diferentes valores de pH. Medidas mais precisas são feitas com um *medidor de pH* (Fig. 10.9). Este instrumento é um voltímetro ligado a dois eletrodos que mergulham na solução. A diferença de potencial elétrico nos eletrodos é proporcional ao pH (como será explicado na Seção 12.10). Logo, quando a escala do medidor está calibrada, o pH pode ser lido diretamente. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) define o rejeito como "corrosivo" se o pH for menor do que 3,0 (muito ácido) ou maior do que 12,5 (muito básico). O suco de limão, cujo pH é cerca de 2,5, seria considerado corrosivo. O mesmo aconteceria com soluções 1 M de NaOH(aq), em que o pH é 14.

(a) (b)

FIGURA 10.9 Um medidor de pH é um voltímetro que mede o pH eletroquimicamente. As duas amostras são (a) suco de laranja e (b) suco de limão. Observe que o último tem pH menor e, portanto, uma concentração maior de íons hidrônio.

Para converter o pH em molaridade de H_3O^+, invertemos o sinal do pH e tomamos seu antilogaritmo:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}\ mol{\cdot}L^{-1} \qquad (3)$$

EXEMPLO 10.4 Amostra de exercício: Cálculo da concentração de íon hidrônio a partir do pH

Qual é a concentração de íon hidrônio em uma solução cujo pH é 4,83?

SOLUÇÃO Como $pH < 7$, a solução é ácida e espera-se $[H_3O^+] > 10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}$. Para calcular o valor preciso, primeiramente invertemos o sinal do pH e tomamos seu antilogaritmo:

De $[H_3O^+] = 10^{-pH}\ mol{\cdot}L^{-1}$, $\quad [H_3O^+] = 10^{-4,83}\ mol{\cdot}L^{-1}$

$= 1,5 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}$

TESTE 10.5A O pH dos fluidos estomacais é cerca de 1,7. Qual é a molaridade dos íons H_3O^+ no estômago?

[*Resposta:* $2 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}$]

TESTE 10.5B O pH dos fluidos pancreáticos, que ajudam na digestão da comida depois que ela deixou o estômago, é cerca de 8,2. Qual é a molaridade aproximada dos íons H_3O^+ nos fluidos pancreáticos?

A Figura 10.10 mostra os resultados de medidas de pH para uma seleção de líquidos e bebidas. O suco fresco de limão tem, como vimos, pH 2,5, o que corresponde à molaridade de íons H_3O^+ igual a $3 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}$. A chuva natural (não-poluída), cuja acidez é devida principalmente ao dióxido de carbono dissolvido, tem pH em torno de 5,7.

FIGURA 10.10 Valores típicos de pH de soluções aquosas comuns. As regiões em marrom indicam o pH de líquidos considerados corrosivos.

A escala de pH é usada para indicar a molaridade dos íons H_3O^+: $pH = -\log [H_3O^+]$. Um pH alto indica que a solução é básica, e um pH baixo indica que ela é ácida. Uma solução neutra tem pH = 7.

10.6 pOH de Soluções

Muitas expressões quantitativas que envolvem ácidos e bases são extremamente simplificadas e mais facilmente lembradas quando usamos logaritmos. A quantidade pX é uma generalização de pH:

$$pX = -\log X \qquad (4)$$

Por exemplo, pOH é definido como

$$pOH = -\log a_{OH^-} \qquad (5a)$$

que, pela mesma razão do pH, é simplificada como

$$pOH = -\log [OH^-] \qquad (5b)^*$$

O pOH é conveniente para expressar as molaridades dos íons OH^- em solução. Por exemplo, na água pura, em que a molaridade dos íons OH^- é $1,0 \times 10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}$, o pOH é 7,00. Do mesmo modo, entendemos, por pK_w, que

$$pK_w = -\log K_w = -\log (1,0 \times 10^{-14}) = 14,00$$

Os valores de pH e pOH estão relacionados. Para encontrar a relação, começamos com a expressão da constante de autoprotólise da água, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$. Então, tomamos o logaritmo de ambos os lados e usamos $\log ab = \log a + \log b$. Obtemos

$$\log [H_3O^+] + \log [OH^-] = \log K_w$$

Multiplicando os dois lados da equação por (−1), temos

$$-\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = -\log K_w$$

pH 7
. . . 4 5 6 8 9 10 . . .
Ácido Normal Básico
. . . 10 9 8 6 5 4 . . .
pOH 7

FIGURA 10.11 Os números no topo do retângulo são valores de pH de várias soluções, e os da parte de baixo são os valores de pOH das mesmas soluções. Note que a soma dos valores de pH e pOH é sempre 14. A maior parte dos valores de pH fica no intervalo de 1 a 14, mas os valores de pH e pOH podem ficar fora desse intervalo.

que é o mesmo que

$$pH + pOH = pK_w \quad (6a)^*$$

Como pK_w = 14,00, em 25°C, nesta temperatura

$$pH + pOH = 14{,}00 \quad (6b)$$

A Equação 6 mostra que o pH e o pOH de uma solução têm valores complementares: se um aumenta, o outro diminui, para que a soma permaneça constante (Figura 10.11).

O pH e o pOH de uma solução estão relacionados pela expressão $pH + pOH = pK_w$.

ÁCIDOS E BASES FRACOS

Soluções de ácidos diferentes com a mesma concentração podem não ter o mesmo pH. Por exemplo, o pH de 0,10 M $CH_3COOH(aq)$ é próximo de 3. Já o pH de 0,10 M HCl(aq) é próximo de 1. Conclui-se que a molaridade de H_3O^+ em 0,10 M $CH_3COOH(aq)$ é *menor* do que em 0,10 M HCl(aq). Do mesmo modo, a molaridade de OH^- é menor em 0,10 M $NH_3(aq)$ do que em 0,10 M NaOH(aq). A explicação é que, em água, CH_3COOH não está completamente desprotonado e NH_3 não está completamente protonado. Em outras palavras, o ácido acético e a amônia são, respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca. A desprotonação incompleta de CH_3COOH explica por que soluções de HCl e CH_3COOH com a mesma molaridade reagem com metais em velocidades diferentes (Fig 10.12).

A maior parte dos ácidos e bases que existem na natureza são fracos. Por exemplo, a acidez natural das águas dos rios é geralmente devida à presença do ácido carbônico (H_2CO_3, vindo do CO_2 dissolvido), íons hidrogenofosfato, HPO_4^{2-} e di-hidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$ (da degradação dos fertilizantes), ou ácidos carboxílicos provenientes da degradação dos tecidos de plantas. De forma semelhante, a maior parte das bases de ocorrência natural são fracas. Elas vêm, com freqüência, da decomposição, na ausência de ar, de compostos que contêm nitrogênio. Por exemplo, o odor de peixe morto é devido a aminas, que são bases fracas.

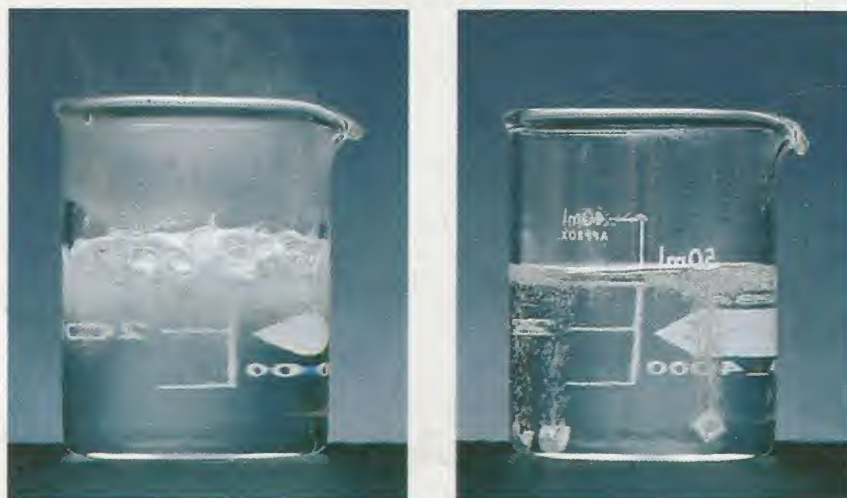
O suco de limão, que contém ácido cítrico, é freqüentemente adicionado a pratos à base de peixe, para eliminar o cheiro de algumas das suas aminas.

Nesta parte do capítulo, desenvolveremos uma medida quantitativa das forças dos ácidos e bases fracos. Depois, usaremos essa informação para ver como a força dos ácidos se relaciona com a estrutura molecular.

10.7 Constantes de Acidez e de Basicidade

Quando pensamos na composição molecular de uma solução de um ácido fraco em água, imaginamos uma solução que contém

- moléculas ou íons ácidos,
- pequenas concentrações de íons H_3O^+ e da base conjugada do ácido formados por transferência de prótons para as moléculas de água, e

FIGURA 10.12 Massas iguais do metal magnésio foram adicionadas a soluções de HCl, um ácido forte (à esquerda), e de CH_3COOH, um ácido fraco (à direita). Embora os ácidos tenham a mesma concentração, a velocidade da evolução de hidrogênio, que depende da concentração dos íons hidrônio, é muito maior no ácido forte.

- uma concentração extremamente pequena de íons OH^-, que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Todas essas espécies estão em um equilíbrio dinâmico incessante. Do mesmo modo, no caso de uma solução de base fraca, imaginamos

- as moléculas ou íons básicos,
- pequenas concentrações de íons OH^- e do ácido conjugado da base, formados por transferência de prótons das moléculas de água, e
- uma concentração extremamente pequena de íons H_3O^+, que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Como os ácidos e bases conjugados estão em equilíbrio em solução, podemos expressar a força de um ácido ou de uma base em termos da constante de equilíbrio da transferência de prótons entre o soluto e o solvente. Por exemplo, para o ácido acético em água,

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \quad \text{(B)}$$

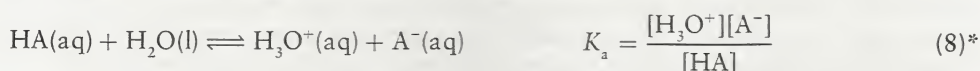
a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{H_3O^+}a_{CH_3CO_2^-}}{a_{CH_3COOH}a_{H_2O}} \quad (7)$$

Como as soluções que estamos examinando são diluídas e a água é quase pura, a atividade de H_2O pode ser como sendo igual a 1. A expressão resultante é chamada de **constante de acidez**, K_a. Se fizermos a aproximação de substituir as atividades das espécies de soluto pelos valores numéricos das molaridades, podemos expressar a constante de acidez do ácido acético como

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

O valor experimental de K_a, para o ácido acético, em 25°C, é $1{,}8 \times 10^{-5}$. Esse valor pequeno indica que só uma pequena parte das moléculas de CH_3COOH doa seus prótons quando dissolvida em água. Dependendo da concentração, cerca de 99 em 100 moléculas de CH_3COOH permanecem intactas. Esse valor é típico dos ácidos fracos em água (Fig. 10.13). Em geral, a constante de acidez de um ácido HA é

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (8)^*$$

A Tabela 10.1 lista as constantes de acidez de alguns outros ácidos fracos.

Qual é a base mais forte, H_2O ou CH_3CO^{2-}?

FIGURA 10.13 Em uma solução de ácido fraco, somente alguns átomos de hidrogênio ácido estão presentes como íons hidrônio (as esferas vermelhas), e a solução contém uma alta proporção de moléculas de ácido originais (HA, esferas cinza). As esferas verdes representam a base conjugada do ácido e as esferas azuis, as moléculas de água. O destaque mostra somente as espécies de soluto.

Media Link — Animação Figura 10.13 Ácido acético em água

K_a é também amplamente conhecido como *constante de ionização* ou *constante de dissociação do ácido.*

K_b é também conhecido como *constante de ionização* da base.

TABELA 10.1 Constantes de acidez em 25°C*

Ácido	K_a	pK_a	Ácido	K_a	pK_a
ácido tricloro-acético, CCl_3COOH	$3{,}0 \times 10^{-1}$	0,52	ácido fórmico, HCOOH	$1{,}8 \times 10^{-4}$	3,75
ácido benzenossulfônico, $C_6H_5SO_3H$	$2{,}0 \times 10^{-1}$	0,70	ácido benzóico, C_6H_5COOH	$6{,}5 \times 10^{-5}$	4,19
ácido iódico, HIO_3	$1{,}7 \times 10^{-1}$	0,77	ácido acético, CH_3COOH	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,75
ácido sulfuroso, H_2SO_3	$1{,}5 \times 10^{-2}$	1,81	ácido carbônico, H_2CO_3	$4{,}3 \times 10^{-7}$	6,37
ácido cloroso, $HClO_2$	$1{,}0 \times 10^{-2}$	2,00	ácido hipocloroso, HClO	$3{,}0 \times 10^{-8}$	7,53
ácido fosfórico, H_3PO_4	$7{,}6 \times 10^{-3}$	2,12	ácido hipobromoso, HBrO	$2{,}0 \times 10^{-9}$	8,69
ácido cloro-acético, $CH_2ClCOOH$	$1{,}4 \times 10^{-3}$	2,85	ácido bórico, $B(OH)_3$†	$7{,}2 \times 10^{-10}$	9,14
ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$	$8{,}4 \times 10^{-4}$	3,08	ácido cianídrico, HCN	$4{,}9 \times 10^{-10}$	9,31
ácido nitroso, HNO_2	$4{,}3 \times 10^{-4}$	3,37	fenol, C_6H_5OH	$1{,}3 \times 10^{-10}$	9,89
ácido fluorídrico, HF	$3{,}5 \times 10^{-4}$	3,45	ácido hipoiodoso, HIO	$2{,}3 \times 10^{-11}$	10,64

*Os valores de K_a listados aqui foram calculados a partir de valores de pK_a com mais algarismos significativos do que os mostrados, de forma a minimizar os erros de arredondamento. Os valores dos ácidos polipróticos – aqueles capazes de doar mais de um próton – referem-se à primeira desprotonação.
†O equilíbrio de transferência de prótons é $B(OH)_3(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq)$.

Qual é a base mais forte, NH_3 ou OH^-?

Podemos também escrever uma constante de equilíbrio para o equilíbrio de transferência de prótons de uma base em água. No caso da amônia em água, por exemplo,

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad (C)$$

a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{NH_4^+}a_{OH^-}}{a_{H_2O}a_{NH_3}}$$

Em soluções diluídas, a água é quase pura e sua atividade pode ser considerada como sendo igual a 1. Com essa aproximação, obtemos a **constante de basicidade**, K_b. Se fizermos a aproximação de substituir as atividades das espécies do soluto pelos valores numéricos das molaridades, podemos expressar a constante de basicidade da amônia como

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Para a amônia em água, em 25°C, o valor experimental de K_b é $1,8 \times 10^{-5}$. Este valor pequeno indica que só uma pequena fração das moléculas de NH_3 está presente como NH_4^+. Cálculos de equilíbrio mostram que somente 1 em cada 100 moléculas está protonada em uma solução comum (Fig. 10.14). Em geral, a constante de basicidade de uma base B em água é

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} \quad (9)^*$$

FIGURA 10.14 Em uma solução de base fraca, somente uma pequena proporção de moléculas da base (B, representadas aqui pelas esferas cinza) aceitaram prótons das moléculas de água (as esferas azuis) para formar íons HB^+ (as esferas vermelhas) e íons OH^- (as esferas verdes). O detalhe mostra somente as espécies de soluto.

Media Link — Animação Figura 10.14 Amônia em água

A Tabela 10.2 lista as constantes de basicidade de algumas bases fracas em água.

As constantes de acidez e de basicidade são comumente registradas na forma de seus logaritmos negativos. Por definição,

$$pK_a = -\log K_a \qquad pK_b = -\log K_b \quad (10)^*$$

Quanto menor for o valor de K_a, maior será o valor de pK_a. Em outras palavras, *quanto maior for o valor de pK_a, mais fraco é o ácido.* Por exemplo, o pK_a do ácido tricloro-acético é 0,5, enquanto que o do ácido acético, um ácido muito mais fraco, é próximo de 5. O mesmo se aplica às bases: *quanto maior for o valor de pK_b, mais fraca é a base.* Os valores de pK_a e pK_b estão incluídos nas Tabelas 10.1 e 10.2.

A capacidade de doação de prótons de um ácido é medida por sua constante de acidez. A capacidade de aceitação de prótons de uma base é medida por sua constante de basicidade. Quanto maior for a constante, maior a respectiva capacidade. Quanto maior for o valor de pK, mais fraco será o ácido ou a base.

10.8 Gangorra da Conjugação

O ácido clorídrico é classificado como um ácido forte, porque está totalmente desprotonado em água. Como resultado, sua base conjugada, Cl^-, deve ser uma aceitadora de prótons extremamente fraca (mais fraca do que a água, na verdade). Reciprocamente, o ácido acético é um

TABELA 10.2 Constantes de Basicidade em 25°C*

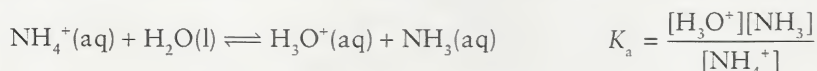
Base	K_b	pK_b	Base	K_b	pK_b
uréia, $CO(NH_2)_2$	$1,3 \times 10^{-14}$	13,90	amônia, NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
anilina, $C_6H_5NH_2$	$4,3 \times 10^{-10}$	9,37	trimetilamina, $(CH_3)_3N$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
piridina, C_5H_5N	$1,8 \times 10^{-9}$	8,75	metilamina, CH_3NH_2	$3,6 \times 10^{-4}$	3,44
hidroxilamina, NH_2OH	$1,1 \times 10^{-8}$	7,97	dimetilamina, $(CH_3)_2NH$	$5,4 \times 10^{-4}$	3,27
nicotina, $C_{10}H_{14}N_2$	$1,0 \times 10^{-6}$	5,98	etilamina, $C_2H_5NH_2$	$6,5 \times 10^{-4}$	3,19
morfina, $C_{17}H_{19}O_3N$	$1,6 \times 10^{-6}$	5,79	trietilamina, $(C_2H_5)_3N$	$1,0 \times 10^{-3}$	2,99
hidrazina, NH_2NH_2	$1,7 \times 10^{-6}$	5,77			

*Os valores de K_b listados aqui foram calculados a partir de valores de pK_b com mais algarismos significativos do que os aqui mostrados, de modo a evitar erros de arredondamento.

ácido fraco. Sua base conjugada, o íon acetato, $CH_3CO_2^-$, deve ser um aceitador de prótons relativamente bom, porque ele forma facilmente moléculas CH_3COOH em água. Note igualmente que, como a metilamina, CH_3NH_2, é uma base mais forte do que a amônia (veja a Tabela 10.2), o ácido conjugado da metilamina – o íon metilamônio, $CH_3NH_3^+$ – deve ser um doador de prótons mais fraco (em conseqüência, um ácido mais fraco) do que NH_4^+. Em geral,

- quanto mais forte for o ácido, mais fraca será sua base conjugada; e
- quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

Para expressar as forças relativas de um ácido e sua base conjugada (um "par ácido-base conjugados"), examinaremos o caso especial do equilíbrio de transferência de prótons da amônia, a reação C, para a qual a constante de basicidade já foi dada ($K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$). Vejamos, agora, o equilíbrio de transferência de prótons do ácido conjugado da amônia, NH_4^+, em água:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

A multiplicação das duas constantes de equilíbrio dá

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+]\cancel{[NH_3]}}{\cancel{[NH_4^+]}} \times \frac{\cancel{[NH_4^+]}[OH^-]}{\cancel{[NH_3]}} = [H_3O^+][OH^-]$$

Do lado direito, reconhecemos K_w e podemos escrever

$$K_a \times K_b = K_w \qquad (11a)^*$$

Nessa expressão, K_a é a constante de acidez de um ácido fraco e K_b é a constante de basicidade da base conjugada desse ácido, um par ácido-base conjugado (como $CH_3COOH/CH_3CO_2^-$ ou NH_4^+/NH_3). Podemos expressar a Eq. 11a de outra maneira, tomando os logaritmos de ambos os lados da equação:

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w$$

A multiplicação de todos os termos da equação por −1 dá

$$pK_a + pK_b = pK_w \qquad (11b)^*$$

FIGURA 10.15 A soma do pK_a de um ácido (rosa) e do pK_b de sua base conjugada (azul) é constante, e igual a pK_w, que é 14,00 em 25°C.

TESTE 10.6A Escreva a fórmula química do ácido conjugado da base piridina, C_5H_5N, e calcule seu pK_a.

[*Resposta*: $C_5H_5NH^+$, 5,25]

TESTE 10.6B Escreva a fórmula química da base conjugada do ácido HIO_3 e calcule seu pK_b.

A Equação 11, em qualquer de suas formas, confirma a relação de "gangorra" entre as forças dos ácidos e as de suas bases conjugadas. Se um ácido tem K_a alto, a base conjugada deve ter K_b baixo. Do mesmo modo, se uma base tem K_b alto, então seu ácido conjugado tem K_a baixo. Essa relação recíproca está resumida na Fig. 10.15 e na Tabela 10.3. Por exemplo, como o pK_b da amônia em água é 4,75, o pK_a de NH_4^+ é

$$pK_a = pK_w - pK_b = 14{,}00 - 4{,}75 = 9{,}25$$

TABELA 10.3 Pares Ácido-Base Conjugados na Ordem da Força

Nome do ácido	Fórmula do ácido	Fórmula da base	Nome da base
Ácido forte			Base muito fraca
ácido iodrídico	HI	I^-	íon iodeto
ácido perclórico	$HClO_4$	ClO_4^-	íon perclorato
ácido bromídrico	HBr	Br^-	íon brometo
ácido clorídrico	HCl	Cl^-	íon cloreto

TABELA 10.3 Pares Ácido-Base Conjugados na Ordem da Força

Nome do ácido	Fórmula do ácido	Fórmula da base	Nome da base
ácido sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	íon hidrogenossulfato
ácido clórico	$HClO_3$	ClO_3^-	íon clorato
ácido nítrico	HNO_3	NO_3^-	íon nitrato
íon hidrônio	H_3O^+	H_2O	*água*
íon hidrogenossulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	íon sulfato
ácido fluorídrico	HF	F^-	íon fluoreto
ácido nitroso	HNO_2	NO_2^-	íon nitrito
ácido acético	CH_3COOH	$CH_3CO_2^-$	íon acetato
ácido carbônico	H_2CO_3	HCO_3^-	íon hidrogenocarbonato
ácido sulfídrico	H_2S	HS^-	íon hidrogenossulfeto
íon amônio	NH_4^+	NH_3	amônia
ácido cianídrico	HCN	CN^-	íon cianeto
íon hidrogenocarbonato	HCO_3	CO_3^{2-}	íon carbonato
íon metilamônio	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	metilamina
água	H_2O	OH^-	*íon hidróxido*
amônia	NH_3	NH_2^-	íon amida
hidrogênio	H_2	H^-	íon hidreto
metano	CH_4	CH_3^-	íon metila
íon hidróxido	OH^-	O^{2-}	íon óxido
Ácido muito fraco			Base forte

Esse valor mostra que NH_4^+ é um ácido mais fraco do que o ácido bórico (pK_a = 9,14) porém, mais forte do que o ácido cianídrico (HCN, pK_a = 9,31).

A base conjugada de um ácido forte deve ser uma base mais fraca do que a água. Embora a transferência de próton em uma solução de um ácido muito forte seja um equilíbrio, a capacidade de doar prótons do ácido forte, HA, é tão mais forte do que a de H_3O^+ que a transferência de prótons para a água é total. Como resultado, a solução contém somente íons H_3O^+ e íons A^-. Não existem, praticamente, moléculas HA na solução. Em outras palavras, a única espécie ácida presente em uma solução de um ácido forte em água, além das moléculas H_2O, é o íon H_3O^+. Como todos os ácidos fortes comportam-se como se fossem soluções do ácido H_3O^+, dizemos que os ácidos fortes estão **nivelados** à força do ácido H_3O^+ em água.

O ácido sulfúrico é um caso especial, porque a perda de seu primeiro hidrogênio ácido deixa um ácido fraco, o íon HSO_4^-.

EXEMPLO 10.5 Amostra de exercício: Decidir qual de duas espécies é o ácido ou base mais forte

Decida qual dos compostos dos seguintes pares é o ácido ou a base mais forte em água: (a) ácido: HF ou HIO_3; (b) básico: NO_2^- ou CN^-.

SOLUÇÃO Quanto maior for a constante K_a de um ácido fraco, mais forte é o ácido e mais fraca é a sua base conjugada. Da mesma forma, quanto mais alto for a constante K_b de uma base fraca, mais forte é a base e mais fraco é o seu ácido conjugado. Encontre os valores relevantes de K_a e K_b nas Tabelas 10.1 e 10.2. (a) Como K_a (HIO_3) > K_a (HF), segue-se que HIO_3 é um ácido mais forte do que HF. (b) Como K_a (HNO_2) > K_a (HCN) e como o ácido mais forte tem a base conjugada mais fraca, segue-se que NO_2^- é uma base mais fraca do que CN^-. Logo, CN^- é a base mais forte.

TESTE 10.7A Use as Tabelas 10.1 e 10.2 para decidir que espécie de cada um dos seguintes pares é o ácido ou a base mais forte: (a) ácido: HF ou HIO; (b) básico: $C_6H_5CO_2^-$ ou $CH_2ClCO_2^-$; (c) básico: $C_6H_5NH_2$ ou $(CH_3)_3N$; (d) ácido: $C_6H_5NH_3^+$ ou $(CH_3)_3NH^+$.

[*Resposta*: Ácidos mais fortes: (a) HF; (d) $C_6H_5NH_3^+$.
Bases mais fortes: (a) $C_6H_5CO_2^-$; (c) $(CH_3)_3N$]

TESTE 10.7B Use as Tabelas 10.1 e 10.2 para decidir que espécie de cada um dos seguintes pares é o ácido ou a base mais forte: (a) base: C_6H_5N ou NH_2NH_2; (b) ácido: $C_6H_5NH^+$ ou $NH_2NH_3^+$; (c) ácido: HIO_3 ou $HClO_2$; (d) base: ClO_2^- ou HSO_3^-.

Quanto mais forte for o ácido, mais fraca será sua base conjugada. Quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

10.9 Estrutura Molecular e Força dos Ácidos

Os químicos comumente interpretam as tendências das propriedades dos compostos em termos da estrutura de suas moléculas. Entretanto,as forças relativas dos ácidos e bases são difíceis de prever por duas razões. Primeiro, K_a e K_b são constantes de equilíbrio e, portanto, estão relacionadas à energia livre da reação de transferência de prótons. Seus valores, conseqüentemente, dependem de considerações de entropia e de energia. Segundo, o solvente desempenha um papel importante nas reações de transferência de prótons, logo, não podemos esperar relacionar a força dos ácidos somente a suas estruturas moleculares. Entretanto, embora valores absolutos sejam difíceis de predizer, podemos procurar tendências em séries de compostos com estruturas semelhantes. Como a força dos ácidos depende da quebra da ligação H—A e da formação de uma ligação $H—OH_2^+$, podemos suspeitar que um fator determinante da força dos ácidos é a facilidade com que essas ligações são quebradas e formadas.

Eis aqui uma oportunidade para você propor uma teoria.

Como vimos na Seção 10.1, os íons hidrônio são gerados quando um próton ácido forma inicialmente uma ligação hidrogênio com uma molécula de água e depois migra completamente para ela. Quanto mais forte for a ligação hidrogênio que HA forma com o átomo O da molécula H_2O, mais provavelmente o próton será transferido. Sabemos que quanto mais polar for a ligação H—A, maior será a carga positiva parcial sobre o átomo H e, portanto, mais forte será a ligação hidrogênio $H_2O\cdots H—A$ e mais facilmente HA perde seu próton. Como a polaridade da ligação H—A cresce com a eletronegatividade de A, podemos prever que *quanto maior for a eletronegatividade de A, mais forte será o ácido HA*. Por exemplo, a diferença de eletronegatividade é 0,8 na ligação N—H e 1,8 em F—H. Portanto, a ligação H—F é acentuadamente mais polar do que a ligação N—H. Este fato é coerente com a observação de que HF é um ácido em água, o que não acontece com NH_3. Em geral, a polaridade da ligação domina a tendência da força dos ácidos binários de elementos do mesmo período.

Quando comparamos as forças relativas dos ácidos binários do mesmo grupo, encontramos uma tendência diferente. Assim, embora a polaridade das ligações dos halogenetos de hidrogênio decresça para baixo no grupo, a acidez *aumenta* para baixo do grupo: HF < HCl < HBr < HI. Outro fator deve estar afetando a acidez. Neste caso, a ordem das forças dos ácidos é coerente com o enfraquecimento da ligação H—A de cima para baixo no grupo (lembre-se da Fig. 2.18). Quanto mais fraca for a ligação H—A, mais fácil é para o próton sair e mais forte é o ácido HA. A mesma tendência é encontrada nos ácidos do Grupo 16/VI em água: a força dos ácidos está na ordem $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$. Como a força da ligação diminui e a acidez aumenta para baixo no grupo, aparentemente a força da ligação domina a tendência na força dos ácidos nesses dois conjuntos de ácidos binários.

Como todos os ácidos hidro-halogenídricos, exceto o HF, são ácidos fortes, eles são nivelados em água. Portanto, para determinar suas forças relativas, eles devem ser estudados em um solvente que seja um aceitador de prótons mais pobre do que a água (como o ácido acético puro).

Quanto mais polar ou mais fraca for a ligação H—A, mais forte será o ácido.

10.10 Força dos Oxoácidos

Podemos aprender mais com os oxoácidos sobre o efeito da estrutura sobre a acidez. Estes ácidos formam famílias estruturalmente relacionadas, o que nos permite examinar o efeito de átomos centrais diferentes com o mesmo número de átomos O (como em $HClO_3$ e $HBrO_3$). Podemos, também, estudar a influência de números diferentes de átomos O ligados ao mesmo átomo central (como em $HClO_3$ e $HClO_4$).

1 Ácido fosforoso, H_3PO_3

TABELA 10.4 Correlação entre Acidez e Eletronegatividade

Ácido, HXO	Estrutura*	Eletronegatividade do átomo X	pK_a
ácido hipocloroso, HClO	:Cl—O—H	3,2	7,53
ácido hipobromoso, HBrO	:Br—O—H	3,0	8,69
ácido hipoiodoso, HIO	:I—O—H	2,7	10,64

*As setas vermelhas indicam a direção do deslocamento da densidade dos elétrons afastando-se da ligação O-H.

TABELA 10.5 Correlação entre Acidez e Número de Oxidação

Ácido	Estrutura*	Número de oxidação do átomo de cloro	pK_a
ácido hipocloroso, HClO	:Cl—O—H	+1	7,53
ácido cloroso, $HClO_2$	O=Cl—O—H	+3	2,00
ácido clórico, $HClO_3$	O=Cl(=O)—O—H	+5	forte
ácido perclórico, $HClO_4$	O=Cl(=O)(=O)—O—H	+7	forte

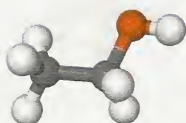
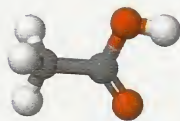
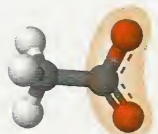
*As setas em vermelho indicam a direção do deslocamento da densidade de elétrons a partir da ligação O-H. As estruturas de Lewis mostradas são as que têm as cargas formais mais favoráveis, porém é pouco provável que as ordens de ligação sejam tão elevadas como estas estruturas sugerem.

A alta polaridade da ligação O—H é uma das razões pelas quais o próton de um grupo —OH em uma molécula de oxoácido é ácido. Por exemplo, o ácido fosforoso, H_3PO_3, tem a estrutura $(HO)_2PHO$ (1). Ele pode doar prótons dos dois grupos —OH, mas não o que está ligado diretamente ao átomo de fósforo. A diferença de comportamento pode ser atribuída à eletronegatividade muito mais baixa do fósforo comparada à do oxigênio. Em quase todos os oxoácidos inorgânicos comuns, entretanto, todos os átomos de hidrogênio estão ligados a átomos de oxigênio.

Vamos examinar uma família de oxoácidos na qual o número de átomos O é constante, como nos ácidos hipo-halogenosos HClO, HBrO e HIO. Observando a Tabela 10.4, vemos que *quanto maior é a eletronegatividade do halogênio, mais forte é o oxoácido.* Uma explicação parcial dessa tendência é que os elétrons são ligeiramente deslocados da ligação O—H quando a eletronegatividade do halogênio aumenta. À medida que esses elétrons de ligação movem-se na direção do átomo central, a ligação O—H fica mais polar, e a molécula torna-se um ácido mais forte. Um halogênio que tem alta eletronegatividade também enfraquece a base conjugada, porque torna os elétrons da molécula menos acessíveis ao ataque de um próton.

Vamos, agora, examinar uma família de oxoácidos em que o número de átomos de oxigênio varia, como nos oxoácidos de cloro, HClO, $HClO_2$, $HClO_3$ e $HClO_4$, ou os oxoácidos de enxofre, H_2SO_3 e H_2SO_4. Se observarmos a Tabela 10.5, veremos que *quanto maior é o número de átomos de oxigênio ligados ao átomo central, mais forte é o ácido.* Como o número de oxidação do átomo central aumenta quando o número de átomos O aumenta, podemos também concluir que *quanto maior é o número de oxidação do átomo central, mais forte é o ácido.*

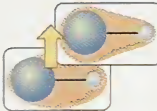
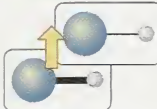
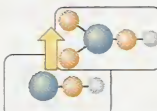
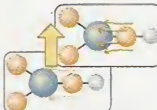
O efeito do número de átomos O na força dos ácidos orgânicos é semelhante. Vimos (Seção D), por exemplo, que os álcoois são compostos orgânicos nos quais um grupo —OH está ligado a um átomo de carbono, como no etanol (2). Os ácidos carboxílicos, por outro lado, têm dois átomos O ligados ao mesmo átomo de carbono: um é um átomo O terminal em ligação dupla e o outro é o átomo O de um grupo —OH, como no ácido acético (3). Embora os ácidos carboxílicos sejam ácidos fracos, eles são ácidos muito mais fortes do que os álcoois, em parte como resultado do poder de retirar elétrons do segundo átomo O. Na verdade, os álcoois têm um poder de doação de prótons tão pequeno que eles não são considerados oxoácidos.

A força de um ácido carboxílico é também aumentada em relação à de um álcool pela deslocalização eletrônica na base conjugada. O segundo átomo O do grupo carboxila fornece mais um átomo eletronegativo sobre o qual a carga negativa da base conjugada pode ser espalhada. Essa deslocalização eletrônica estabiliza o ânion (4). Além disso, como a carga está distribuída sobre muitos átomos, ela é menos efetiva na atração de prótons. Um íon carboxilato é, portanto uma base muito mais fraca do que a base conjugada de um álcool (por exemplo, o íon etóxido, $CH_3CH_2O^-$).

2 Etanol, CH_3CH_2OH

3 Ácido acético, CH_3COOH

4 Íon acetato, $CH_3CO_2^-$

A força dos ácidos carboxílicos também varia de acordo com a capacidade total de atrair elétrons dos átomos ligados ao grupo carboxila. Como o hidrogênio é menos eletronegativo do que o cloro, o grupo $—CH_3$ ligado a —COOH no ácido acético atrai menos os elétrons do que o grupo $—CCl_3$ do ácido tricloro-acético. Portanto, espera-se que CCl_3COOH seja um ácido mais forte do que CH_3COOH. Em concordância com essa previsão, o pK_a do ácido acético é 4,75 e o do ácido tricloro-acético é 0,52.

EXEMPLO 10.6 Amostra de exercício: Decidir qual dentre dois ácidos é o mais forte

Diga, a partir de suas estruturas, que ácido nos seguintes pares é o mais forte: (a) H_2S e H_2Se; (b) H_2SO_4 e H_2SO_3; (c) H_2SO_4 e H_3PO_4.

SOLUÇÃO Veja o resumo da Tabela 10.6. (a) O enxofre e o selênio estão no mesmo grupo e espera-se que a ligação H—Se seja mais fraca do que a ligação H—S. Então, de acordo com a regra 2 para ácidos binários, espera-se que H_2Se seja o ácido mais forte. (b) H_2SO_4 tem um número maior de átomos O ligados ao átomo S e o número de oxidação do enxofre é +6, enquanto que, em H_2SO_3, o enxofre tem número de oxidação +4. Então, de acordo com a regra 1 para oxoácidos, espera-se que H_2SO_4 seja o ácido mais forte. (c) Ambos têm quatro átomos O ligados ao átomo central; mas a eletronegatividade do enxofre é maior do que a do fósforo, então, de acordo com a regra 2 para oxoácidos, espera-se que H_2SO_4 seja o ácido mais forte.

TESTE 10.8A Nos seguintes pares, indique qual deve ser o ácido mais forte: (a) H_2S e HCl; (b) HNO_2 e HNO_3; (c) H_2SO_3 e $HClO_3$.

[*Resposta*: (a) HCl; (b) HNO_3; (c) $HClO_3$]

TESTE 10.8B Liste os seguintes ácidos carboxílicos na ordem crescente de acidez: $CHCl_2COOH$, CH_3COOH e $CH_2ClCOOH$.

Quanto maior for o número de átomos de oxigênio e maior a eletronegatividade dos átomos da molécula, mais forte será o ácido. A Tabela 10.6 resume essas tendências.

TABELA 10.6 Correlação entre Estrutura Molecular e Acidez

Tipo do ácido	Tendência
Binário	1 Quanto mais polar é a ligação H—A, mais forte é o ácido. *Este efeito é dominante para ácidos do mesmo período.*
	2 Quanto mais fraca é a ligação H—A, mais forte é o ácido. *Este efeito é dominante para ácidos do mesmo grupo.*
Oxoácido	1 Quanto maior é o número de átomos de oxigênio ligados ao átomo central (maior é o número de oxidação do átomo central), mais forte é o ácido.
	2 Para o mesmo número de átomos de O ligados ao átomo central, quanto maior é a eletronegatividade do átomo central, mais forte é o ácido.
Carboxílico	1 Quanto maior é a eletronegatividade dos grupos ligados ao grupo carboxila, mais forte é o ácido.

As setas cor de laranja indicam a direção crescente da acidez.

pH DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS E BASES FRACOS

O restante deste capítulo é uma variação sobre um tema apresentado no Capítulo 9: o uso das constantes de equilíbrio para calcular a composição de equilíbrio de soluções de ácidos, bases e sais. Veremos como predizer o pH de soluções de ácidos e bases fracos e como calcular a extensão da desprotonação de um ácido fraco e de protonação de uma base fraca. Veremos, também, como calcular o pH de uma solução em que o cátion ou o ânion de um sal são também um ácido ou base fracos.

10.11 Soluções de Ácidos Fracos

Nossa primeira tarefa é calcular o pH de uma solução de um ácido fraco, como o ácido acético em água. A **concentração inicial** do ácido é a concentração em que ele foi preparado, como se as moléculas ácidas não tivessem doado prótons. No caso de um ácido forte, a concentração de H_3O^+ em solução é igual à concentração inicial do ácido forte, porque todas as moléculas do ácido estão desprotonadas. Entretanto, para encontrar a molaridade de H_3O_+ nas soluções de ácidos fracos, temos de levar em conta o equilíbrio entre o ácido HA e sua base conjugada A^- (Eq. 8). Espera-se que o pH esteja entre 7, um valor que indica nenhuma desprotonação, e o valor que obteríamos para um ácido forte, totalmente desprotonado. A técnica, baseada no uso de tabelas de equilíbrio como as descritas no Capítulo 9, é desenvolvida na Caixa de Ferramentas 10.1.

O cálculo resumido na Caixa de Ferramentas 10.1 também permite predizer a **percentagem de desprotonação**, isto é, a percentagem de moléculas HA que estão desprotonadas em solução. Para calcular a percentagem de desprotonação, usamos a igualdade $[H_3O^+] = [A^-]$, que vem da relação estequiométrica $1 \text{ mol } A^- \simeq 1 \text{ mol } H_3O^+$para a reação de desprotonação da Eq. 8:

$$\text{Percentagem de desprotonação} = \frac{\text{molaridade de } A^-}{\text{molaridade inicial de HA}} \times 100\% = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_{inicial}} \times 100\% \qquad (12)^*$$

CAIXA DE FERRAMENTAS 10.1

COMO CALCULAR O pH DE UMA SOLUÇÃO DE UM ÁCIDO FRACO

BASE CONCEITUAL

Como o equilíbrio de transferência de prótons se estabelece assim que o ácido fraco se dissolve em água, as concentrações do ácido, do íon hidrônio e da base conjugada do ácido devem sempre satisfazer a constante de acidez do ácido. Pode-se calcular essas quantidades construindo uma tabela de equilíbrio como a da Caixa de Ferramentas 9.1.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Escreva a equação química e K_a do equilíbrio de transferência de prótons. Construa uma tabela com colunas denominadas ácido, HA, H_3O^+ e base conjugada do ácido, A^-. Na primeira linha, coloque as molaridades iniciais das espécies.

Nesta etapa, imagine que não houve desprotonação das moléculas do ácido.

Etapa 2 Escreva, na segunda linha, as mudanças de molaridade necessárias para que a reação atinja o equilíbrio.

Como o número de moléculas de ácido desprotonadas é desconhecido, imagine que a molaridade do ácido diminuiu de x mol·L^{-1} como resultado da desprotonação. A reação estequiométrica dá as demais mudanças em termos de x.

Etapa 3 Escreva, na terceira linha, as molaridades de equilíbrio, adicionando a mudança de molaridade (etapa 2) aos valores iniciais de cada substância (etapa 1).

	Ácido, HA	H_3O^+	Base conjugada A^-
Etapa 1 Molaridade inicial	$[HA]_{inicial}$	0	0
Etapa 2 Mudanças de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Molaridade de equilíbrio	$[HA]_{inicial} - x$	x	x

Embora uma *mudança* de concentração possa ser positiva (acréscimo) ou negativa (decréscimo), o valor da concentração deve ser sempre positivo.

Etapa 4 Use o valor de K_a para calcular o valor de x.

O cálculo de x pode ser freqüentemente simplificado, como vimos na Caixa de Ferramentas 9.1, desprezando-se as mudanças inferiores a 5% da molaridade inicial do ácido. Entretanto, no final do cálculo, é preciso verificar se x é consistente com a aproximação, calculando a percentagem do ácido desprotonado. Se essa percentagem for superior a 5%, então a expressão exata para K_a deverá ser resolvida para x. O cálculo exato envolve, com freqüência, a resolução de equações de segundo grau, como explicado na Caixa de Ferramentas 9.1. Embora possamos calcular o pH com o número de algarismos significativos apropriados aos dados iniciais, as respostas são, em geral, consideravelmente menos confiáveis do que isso. Uma das razões é que estamos ignorando as interações entre os íons em solução, quando usamos concentrações em vez de atividades.

Este procedimento está ilustrado nos Exemplos 10.7 e 10.8.

Uma pequena percentagem de moléculas desprotonadas indica que o soluto contém principalmente o ácido HA. A concentração de íons H_3O^+ e dos íons da base conjugada deve, então, ser muito pequena.

A autoprotólise da água contribui significativamente para o pH, quando o ácido está tão diluído ou é tão fraco que o cálculo indica molaridades de H_3O^+ próximas de 10^{-7} mol·L^{-1}. Nestes casos, deve-se usar o procedimento descrito nas Seções 10.18 e 10.19. Só se pode ignorar a contribuição da autoprotólise da água quando a molaridade calculada de H_3O^+ é substancialmente (cerca de 10 vezes) maior do que 10^{-7}mol·L^{-1}, que corresponde a um pH 6 ou menor.

EXEMPLO 10.7 **Amostra de exercício: Calcular o pH e a percentagem de desprotonação de um ácido fraco**

Calcule o pH e a percentagem de desprotonação de 0,10 M $CH_3COOH(aq)$ sabendo que a constante K_a do ácido acético é $1,8 \times 10^{-5}$.

SOLUÇÃO Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 10.1 e escreva o equilíbrio de transferência de prótons,

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

e a tabela de equilíbrio, com as molaridades em mols por litro:

	Espécies		
	CH_3COOH	H_3O^+	$CH_3CO_2^-$
Etapa 1 Molaridade inicial	0,1	0	0
Etapa 2 Mudança de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Molaridade no equilíbrio	$0,10 - x$	x	x

Etapa 4 Substitua as molaridades de equilíbrio na expressão da constante de acidez:

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \times x}{0,10 - x}$$

Imagine que $x \ll 0,1$ e escreva uma aproximação

$$1,8 \times 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

Resolva para x.

$$x \approx \sqrt{(0,10) \times (1,8 \times 10^{-5})} = 1,3 \times 10^{-3}$$

Calcule o pH a partir de pH = $-\log [H_3O^+]$; $[H_3O^+] = x$.

$$pH \approx -\log(1,3 \times 10^{-3}) = 2,89$$

Da Eq. 12, com $[HA]_{incial} = 0,10$

$$\text{Percentagem de desprotonação} = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{0,10} \times 100\% = 1,3\%$$

Vê-se que x é menor do que 5% de 0,10 e a aproximação é válida.
Como o pH < 6, a hipótese de que a autoprotólise da água pode ser ignorada é válida.

TESTE 10.9A Calcule o pH de 0,50 M ácido láctico em água. Procure K_a na Tabela 10.1. Verifique se todas as aproximações são válidas.

[*Resposta*: 1,69]

TESTE 10.9B Calcule o pH de 0,22 M ácido cloro-acético em água. Verifique se todas as aproximações são válidas.

EXEMPLO 10.8 **Cálculo da constante K_a de um ácido fraco a partir do pH**

O pH de uma solução 0,010 M do anti-séptico ácido mandélico, em água, é 2,95. Qual é a constante de acidez K_a do ácido mandélico?

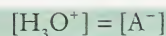
ESTRATÉGIA Podemos calcular a concentração de íons hidrônio a partir do pH e, então, calcular o valor de K_a a partir da concentração inicial do ácido e da concentração do íon hidrônio.

SOLUÇÃO

Etapa 1 A partir de $[H_3O^+] = 10^{-pH}$,

$$[H_3O^+] = 10^{-2,95} \text{ mol·L}^{-1} = 0,0011 \text{ mol·L}^{-1}$$

Etapa 2 Anote as relações entre as concentrações de equilíbrio

$$[H_3O^+] = [A^-]$$
$$[HA] = [HA]_{inicial} - [H_3O^+]$$

Etapa 3 Escreva a expressão de K_a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_{inicial} - [H_3O^+]} \qquad K_a = \frac{(0{,}0011)^2}{0{,}010 - 0{,}0011} = 1{,}4 \times 10^{-4}$$

TESTE 10.10A O pH de uma solução 0,20 M de ácido crotônico em água, que é usado em pesquisa médica, é 2,69. Qual é o K_a do ácido crotônico?

[*Resposta*: $2{,}1 \times 10^{-5}$]

TESTE 10.10B O pH de uma solução 0,50 M, em água, do intermediário metabólico ácido homogentísico é 2,35. Qual é o K_a do ácido homogentísico?

Para calcular o pH e a percentagem de desprotonação de uma solução de ácido fraco, construa uma tabela de equilíbrio e determine a molaridade de H_3O^+ usando a constante de acidez.

10.12 Soluções de Bases Fracas

No tratamento dos ácidos fracos, estávamos interessados na percentagem de desprotonação. Da mesma forma, quando descrevemos as forças de bases fracas é importante conhecer a **percentagem de protonação**, isto é, a percentagem de moléculas de base que foram protonadas:

$$\text{Percentagem de protonação} = \frac{\text{molaridade de } HB^+}{\text{molaridade inicial de B}} \times 100\% = \frac{[HB^+]}{[B]_{inicial}} \times 100\% \qquad (13)^*$$

Aqui, $[B]_{inicial}$ é a concentração molar inicial da base, isto é, sua molaridade, imaginando-se que não ocorreu protonação.

CAIXA DE FERRAMENTAS 10.2

COMO CALCULAR O pH DE UMA SOLUÇÃO DE BASE FRACA

BASE CONCEITUAL

O equilíbrio de transferência de próton se estabelece assim que a base fraca se dissolve em água, logo, pode-se calcular a concentração do íon hidróxido a partir da concentração inicial da base e do valor da constante de basicidade. Como os íons hidróxido estão em equilíbrio com os íons hidrônio, pode-se usar pOH e pK_w para calcular o pH.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Escreva o equilíbrio de transferência de próton e construa uma tabela com colunas intituladas base B, ácido conjugado BH^+ e OH^-. Na primeira linha, mostre a molaridade inicial de cada espécie.

Para os valores iniciais, imagine que não houve protonação das moléculas de base.

Etapa 2 Escreva as mudanças de molaridade necessárias para que a reação atinja o equilíbrio.

Imagine que a molaridade da base diminuiu de x mol·L^{-1} como conseqüência da protonação. Use a estequiometria da reação para escrever as demais mudanças em termos de x.

Etapa 3 Escreva as molaridades de equilíbrio adicionando as mudanças de molaridade (etapa 2) aos valores iniciais de cada substância (etapa 1).

	Base, B	Ácido Conjugado BH^+	OH^-
Etapa 1 Molaridade inicial	$[B]_{inicial}$	0	0
Etapa 2 Mudanças de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Molaridade de equilíbrio	$[B]_{inicial} - x$	x	x

Embora uma *mudança* de concentração possa ser positiva (acréscimo) ou negativa (decréscimo), o valor da concentração deve ser sempre positivo.

Etapa 4 Use o valor de K_b para calcular o valor de x.

O cálculo de x pode ser freqüentemente simplificado, como vimos na Caixa de Ferramentas 10.1. Ignore contribuições da autoprotólise da água para a concentração de íons OH^- se esta for superior a 10^{-6} mol·L^{-1}.

Etapa 5 Determine pOH da solução e calcule o pH a partir de pOH usando a Eq. 6b.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 10.9.

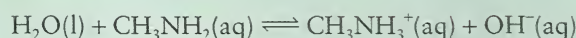
Como na Caixa de Ferramentas 10.1, embora nós calculemos o pH até o número de casas decimais apropriadas para os dados, as respostas são freqüentemente menos confiáveis do que o obtido.

Calculamos o pH das soluções de bases fracas da mesma forma que calculamos o pH das soluções de ácidos fracos – usando a técnica da tabela de equilíbrio. O equilíbrio de protonação é dado pela Eq. 9. Para calcular o pH da solução, primeiro é preciso determinar a molaridade dos íons OH^- no equilíbrio, expressar essa molaridade como pOH, e, então, calcular o pH a partir da relação pH + pOH = 14,00 em 25°C. Para bases muito diluídas ou muito fracas, a autoprotólise da água tem de ser levada em conta.

EXEMPLO 10.9 Amostra de exercício: Cálculo do pH e da percentagem de protonação de uma base fraca

Calcule o pH e a percentagem de protonação de uma solução 0,20 M de metilamina, CH_3NH_2, em água. A constante K_b de CH_3NH_2 é $3,6 \times 10^{-4}$.

SOLUÇÃO Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 10.2 e escreva o equilíbrio de transferência de prótons:

$$H_2O(l) + CH_3NH_2(aq) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro, é

	Espécie		
	CH_3NH_2	$CH_3NH_3^+$	OH^-
Etapa 1 Molaridade inicial	0,20	0	0
Etapa 2 Mudança de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Molaridade no equilíbrio	$0,20 - x$	x	x

Etapa 4 Substitua as molaridades de equilíbrio na expressão da constante de basicidade.

$$K_b = 3,6 \times 10^{-4} = \frac{x \times x}{0,20 - x}$$

Imagine que $x \ll 0,20$.

$$3,6 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0,20}$$

Resolva para x.

$$x \approx \sqrt{0,20 \times (3,6 \times 10^{-4})} = 8,5 \times 10^{-3}$$

Verifique se $x \ll 0,20$.

$8,5 \times 10^{-3} \ll 0,20$; logo, a aproximação é válida.

Encontre pOH a partir de pOH = $-\log[OH^-]$ em que $[OH^-] = x$.

$$pOH \approx -\log(8,5 \times 10^{-3}) = 2,1$$

Etapa 5 A partir de pH = pK_w − pOH.

$$pH \approx 14,00 - 2,1 = 11,9$$

Temos, da Eq.13, com $[HB^+] = x$ e $[B]_{inicial} = 0,20$

$$\text{Percentagem de protonação} = \frac{8,5 \times 10^{-3}}{0,20} \times 100\% = 4,2\%$$

Isto é, 4,2% da metilamina está presente na forma protonada, $CH_3NH_3^+$. Como o pH é maior do que 8, a hipótese de que o equilíbrio domina o pH e a autoprotólise pode ser ignorada é válida.

TESTE 10.11A Estime o pH e a percentagem de base protonada em 0,15 M $NH_2OH(aq)$, hidroxilamina em água.

[*Resposta*: 9,61; 0,027%]

TESTE 10.11B Estime o pH e a percentagem de base protonada em 0,012 M $C_{10}H_{14}N_2(aq)$, nicotina.

Para calcular o pH de uma solução de base fraca, construa a tabela de equilíbrio e calcule o pOH, a partir do valor de K_b. Converta pOH em pH usando a relação pH + pOH = 14,00.

FIGURA 10.16 Estas quatro soluções mostram que os cátions hidratados podem ser significativamente ácidos. Os tubos contêm, da esquerda para a direita, água pura, 0,1 M $Al_2(SO_4)_3$(aq), 0,1 M $Ti_2(SO_4)_3$(aq), e 0,1 M CH_3COOH(aq). Os quatro tubos contêm algumas gotas de indicador universal, que muda do verde, em soluções neutras, para amarelo até vermelho, com o aumento da acidez. Os números superpostos indicam o pH de cada solução.

TABELA 10.7 Caráter Ácido e Valores de K_a de Cátions Comuns, em Água*

Caráter	Exemplos	K_a	pK_a
Ácido			
ácidos conjugados de bases fracas	íon anilínio, $C_6H_5NH_3^+$	$2,3 \times 10^{-5}$	4,64
	íon piridínio, $C_6H_5NH^+$	$5,6 \times 10^{-6}$	5,24
	íon amônio, NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$	9,25
	íon metilamônio, $CH_3NH_3^+$	$2,8 \times 10^{-11}$	10,56
cátions de metais, pequenos e com carga elevada	Fe^{3+} como $Fe(H_2O)_6^{3+}$	$3,5 \times 10^{-3}$	2,46
	Cr^{3+} como $Cr(H_2O)_6^{3+}$	$1,3 \times 10^{-4}$	3,89
	Al^{3+} como $Al(H_2O)_6^{3+}$	$1,4 \times 10^{-5}$	4,85
	Fe^{2+} como $Fe(H_2O)_6^{2+}$	$1,3 \times 10^{-6}$	5,89
	Cu^{2+} como $Cu(H_2O)_6^{2+}$	$3,2 \times 10^{-8}$	7,49
	Ni^{2+} como $Ni(H_2O)_6^{2+}$	$9,3 \times 10^{-10}$	9,03
Neutro			
Cátions dos Grupos 1 e 2	Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^+		
cátions de metal com carga +1	Ag^+		
Básico	nenhum		

*Como na Tabela 10.1, os valores experimentais de pK_a têm mais algarismos significativos do que os dados aqui, e os valores de K_a foram calculados a partir destes dados de melhor qualidade.

10.13 O pH de Soluções de Sais

Vimos, na Seção J, que um sal é produzido na neutralização de um ácido por uma base. Entretanto, quando se mede o pH de uma solução de sal, normalmente não se encontra o valor "neutro" (pH = 7). Por exemplo, se neutralizarmos 0,3 M CH_3COOH(aq) com 0,3 M NaOH, a solução de acetato de sódio resultante terá pH = 9,0. Como isso pode ocorrer? A teoria de Brønsted-Lowry fornece uma explicação. De acordo com essa teoria, um íon pode ser um ácido ou uma base. O íon acetato, por exemplo, é uma base e o íon amônio é um ácido. O pH de uma solução de um sal depende da acidez e da basicidade relativas de seus íons.

A Tabela 10.7 lista alguns cátions que são ácidos em água. Eles caem em quatro categorias gerais:

- Todos os cátions que são ácidos conjugados de bases fracas produzem soluções ácidas.

Os ácidos conjugados de bases fracas, como NH_4^+, agem como doadores de prótons, logo espera-se que eles formem soluções ácidas.

- Cátions de metais, com carga elevada e volume pequeno, podem agir como ácidos de Lewis em água, como, por exemplo, Al^{3+} e Fe^{3+}, que produzem soluções ácidas, mesmo que os cátions não tenham íons hidrogênio para doar (Fig. 10.16).

Os prótons vêm das moléculas de água que hidratam esses cátions de metais em solução (Fig. 10.17). As moléculas de água agem como bases de Lewis e compartilham elétrons com o cátion de metal. Essa perda parcial de elétrons enfraquece as ligações O—H e permite que um ou mais íons hidrogênio sejam eliminados das moléculas de água. Cátions pequenos e com carga elevada exercem maior atração sobre os elétrons e formam as soluções mais ácidas.

- Os cátions dos metais dos Grupos 1 e 2, e os de carga +1 de outros grupos, são ácidos de Lewis tão fracos que os íons hidratados não agem como ácidos.

Esses cátions de metal são muito grandes e têm carga muito baixa para ter um efeito polarizante apreciável sobre as moléculas de água de hidratação que os rodeiam, logo, as moléculas de água não perdem facilmente seus prótons. Esses cátions são, às vezes, chamados de "cátions neutros", porque eles têm efeito muito pequeno sobre o pH.

- Pouquíssimos ânions que têm hidrogênio produzem soluções ácidas.

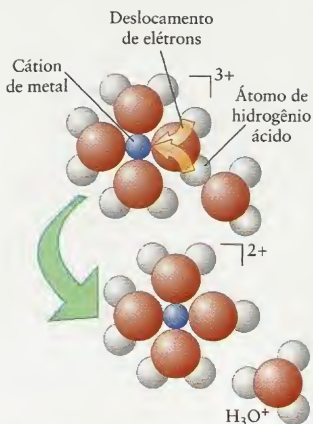



FIGURA 10.17 Em água, os cátions Al^{3+} existem como íons hidratados que podem agir como ácidos de Brønsted. Embora, para maior clareza, somente quatro moléculas de água sejam mostradas aqui, os cátions de metal têm normalmente seis moléculas de H_2O ligadas a eles.

TABELA 10.8 Caráter Ácido e Básico de Ânions Comuns em Água

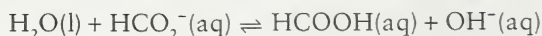
Caráter	Exemplos
Ácidos	
raros	HSO_4^-, $H_2PO_4^-$
Neutros	
bases conjugadas de ácidos fortes	Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-
Básicos	
bases conjugadas de ácidos fracos	F^-, O^{2-}, OH^-, S^{2-}, HS^-, CN^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, NO_2^-, $CH_3CO_2^-$, outros íons carboxilato

É difícil para um próton, com sua carga positiva, deixar um ânion, com sua carga negativa. As exceções incluem $H_2PO_4^-$ e HSO_4^-.

A Tabela 10.8 resume os tipos de íons que agem como bases em solução. Os cátions não podem aceitar prótons facilmente, porque as cargas positivas dos cátions repelem as cargas positivas dos prótons que se aproximam.

- Todos os ânions que são bases conjugadas de ácidos fracos produzem soluções básicas.

Por exemplo, o ácido fórmico, HCOOH, o ácido do veneno das formigas, é um ácido fraco, logo, o íon formato age como uma base em água:

$$H_2O(l) + HCO_2^-(aq) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + OH^-(aq)$$

Os íons acetato e os outros íons listados na Tabela 10.8 agem como bases em água.

- Os ânions de ácidos fortes – que incluem Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- e ClO_4^- – são bases tão fracas que não têm efeito significativo sobre o pH da solução.

Para determinar se uma solução de um sal é ácida, básica ou neutra, deve-se levar em conta o cátion e o ânion. Primeiramente, examina-se o ânion para ver se ele é a base conjugada de um ácido fraco. Se o ânion não é ácido ou básico, então examina-se o cátion para ver se ele é um íon de metal com caráter ácido ou se é o ácido conjugado de uma base fraca. Se um íon é um ácido e o outro é uma base, como em NH_4F, então o pH é afetado pelas reações dos dois íons com a água e ambos os equilíbrios devem ser levados em conta, como na Seção 10.19.

TESTE 10.12A Use as Tabelas 10.7 e 10.8 para decidir se as soluções dos sais (a) $Ba(NO_2)_2$; (b) $CrCl_3$; (c) NH_4NO_3 são ácidas, neutras ou básicas.

[*Resposta*: (a) Básica; (b) ácida; (c) ácida]

TESTE 10.12B Decida se as soluções dos sais (a) Na_2CO_3; (b) $AlCl_3$; (c) KNO_3, em água, são ácidas, neutras ou básicas.

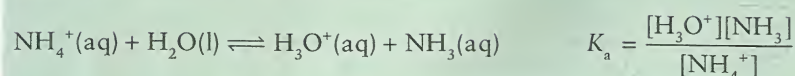
Para calcular o pH de uma solução de sal, pode-se usar o procedimento das tabelas de equilíbrio, descrito nas Caixas de Ferramentas 10.1 e 10.2 – um cátion ácido é tratado como um ácido fraco, e um ânion básico é tratado como uma base fraca. Os exemplos 10.10 e 10.11 ilustram o procedimento.

EXEMPLO 10.10 Cálculo do pH de uma solução de um sal com um cátion ácido

Estime o pH de uma solução 0,15 M $NH_4Cl(aq)$.

ESTRATÉGIA Como NH_4^+ é ácido e Cl^- é neutro, espera-se pH < 7. Trate a solução como a de um ácido fraco e use a tabela de equilíbrio descrita no procedimento da Caixa de Ferramentas 10.1 para calcular a composição e o pH. Primeiro, escreva a equação química de transferência de próton para a água e a expressão de K_a. Se o valor de K_a não estiver disponível, obtenha-o a partir do K_b da base conjugada, usando $K_a = K_w/K_b$ (Eq. 11a). A molaridade inicial do cátion ácido é igual à molaridade do cátion que o sal produziria se estivesse completamente dissociado e o cátion retivesse todos os seus prótons. As molaridades iniciais de sua base conjugada e de H_3O^+ são tidas como zero.

SOLUÇÃO O equilíbrio relevante é

$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$ $\quad K_a = \dfrac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$

Na Tabela 10.2, encontramos $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$ para NH_3. Use a seguinte tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro:

	Espécie		
	NH_4^+	H_3O^+	NH_3
Etapa 1 Molaridade inicial	0,15	0	0
Etapa 2 Mudança de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Molaridade no equilíbrio	$0{,}15 - x$	x	x

Etapa 4 De $K_a = K_w/K_b$, $\quad K_a = \dfrac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$

Substitua as molaridades de equilíbrio na expressão da constante de acidez. $\quad 5{,}6 \times 10^{-10} = \dfrac{x \times x}{0{,}15 - x}$

Suponha que $x \ll 0{,}15$ e simplifique a expressão $\quad 5{,}6 \times 10^{-10} \approx \dfrac{x^2}{0{,}15}$

Resolva para x. $\quad x = \sqrt{0{,}15 \times (5{,}6 \times 10^{-10})} = 9{,}2 \times 10^{-6}$

Calcule o pH a partir de $pH = -\log[H_3O^+]$ em que $[H_3O^+] = x$. $\quad pH \approx -\log(9{,}2 \times 10^{-6}) = 5{,}04$.

A aproximação de que x é menor do que 5% de 0,15 é válida. Além disso, a molaridade de H_3O^+ ($9{,}2 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}) é muito maior do que a gerada pela autoprotólise da água ($1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}) e, por isso, desprezar sua contribuição é válido.

TESTE 10.13A Estime o pH de 0,10 M CH_3NH_3Cl(aq), cloreto de metilamônio em água. O cátion é $CH_3NH_3^+$.

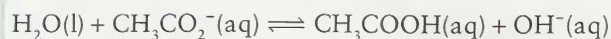
[*Resposta*: 5,78]

TESTE 10.13B Estime o pH de 0,10 M NH_4NO_3(aq).

EXEMPLO 10.11 Cálculo do pH de uma solução de um sal com um ânion básico

Estime o pH de 0,15 M $Ca(CH_3CO_2)_2$ (aq).

ESTRATEGIA O equilíbrio de transferência de prótons é

$$H_2O(l) + CH_3CO_2^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3CO_2^-]}$$

O íon $CH_3CO_2^-$ é a base conjugada de um ácido fraco, logo, a solução será básica e espera-se pH > 7. Use o procedimento da Caixa de Ferramentas 10.2, obtendo a concentração inicial da base a partir da concentração do sal adicionado. É preciso obter a constante K_b do ânion básico, que teremos de calcular a partir da constante K_a do ácido conjugado. A tabela de equilíbrio leva a um valor de pOH que deve ser convertido em pH usando pH + pOH = 14,00.

SOLUÇÃO A molaridade inicial de $CH_3CO_2^-$ é $2 \times 0{,}15$ mol·L^{-1} = 0,30 mol·L^{-1}, porque cada fórmula unitária do sal fornece dois íons $CH_3CO_2^-$. A Tabela 10.1 dá a constante K_a de CH_3COOH como sendo $1{,}8 \times 10^{-5}$.

	Espécie		
	$CH_3CO_2^-$	CH_3COOH	OH^-
Etapa 1 Molaridade inicial	0,30	0	0
Etapa 2 Mudança de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Molaridade no equilíbrio	$0{,}30 - x$	x	x

Etapa 4 Encontre o K_b do íon $CH_3CO_2^-$ a partir de $K_b = K_w/K_a$. $K_b = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$

Substitua as molaridades de equilíbrio na expressão de K_b. $5,6 \times 10^{-10} = \frac{x \times x}{0,30 - x}$

Imagine que x é menor do que 5% de 0,30 (isto é $x < 0,015$). $5,6 \times 10^{-10} \approx \frac{x^2}{0,30}$

Resolva para x. $x = \sqrt{0,30 \times (5,6 \times 10^{-10})} = 1,3 \times 10^{-5}$

Verifique a hipótese $x < 0,015$. $1,3 \times 10^{-5} < 0,015$

Encontre pOH a partir de $pOH = -\log[OH^-]$ em que $[OH^-] = x$. $pOH \approx -\log(1,3 \times 10^{-5}) = 4,89$

Calcule o pH a partir de $pH = pK_w - pOH$. $pH \approx 14,00 - 4,89 = 9,11$

A molaridade de OH^- produzida no equilíbrio de transferência de prótons ($1,3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}) é muito maior do que da autoprotólise da água ($1,0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}); assim, desprezar a autoprotólise é válido.

TESTE 10.14A Estime o pH de 0,10 M $KC_6H_5CO_2$(aq), benzoato de potássio. (O ácido conjugado do íon benzoato é o ácido benzóico, C_6H_5COOH, $K_a = 6,5 \times 10^{-5}$).

[*Resposta*: 8,59]

TESTE 10.14B Estime o pH de 0,020 M KF(aq). Consulte a Tabela 10.1 para os dados.

Os sais que contêm ácidos conjugados de bases fracas produzem soluções ácidas em água. O mesmo fazem os sais que contêm cátions de metal pequenos e com carga elevada. Os sais que contêm bases conjugadas de ácidos fracos produzem soluções básicas em água.

ÁCIDOS E BASES POLIPRÓTICOS

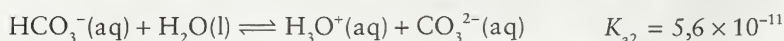
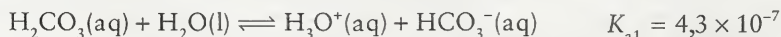
Um **ácido poliprótico** é um composto que pode doar mais de um próton. Muitos ácidos comuns são polipróticos, entre eles o ácido sulfúrico, H_2SO_4, e o ácido carbônico, H_2CO_3, que podem doar dois prótons, e o ácido fosfórico, H_3PO_4, que pode doar três prótons. Os ácidos polipróticos têm papel importante em sistemas biológicos, porque muitas enzimas podem ser consideradas como ácidos polipróticos que desempenham suas funções vitais doando um próton após o outro. Uma **base poliprótica** é uma espécie que pode aceitar mais de um próton. Exemplos incluem os ânions CO_3^{2-} e SO_3^{2-}, que podem aceitar dois prótons, e o ânion PO_4^{3-}, que pode aceitar três prótons.

A principal diferença entre os ácidos polipróticos e monopróticos é que os primeiros doam os prótons em etapas sucessivas de desprotonação. Por exemplo, o ácido carbônico pode perder um próton para formar HCO_3^-, que, por sua vez, pode doar o próton remanescente para formar CO_3^{2}. Precisamos saber quando e como levar em conta as desprotonações sucessivas ao estimar o pH de uma solução de ácido poliprótico ou de um de seus sais. Além disso, veremos como as concentrações relativas de íons em solução, como PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, dependem do pH da solução.

10.14 O pH de Soluções de Ácidos Polipróticos

O ácido carbônico é um componente natural importante do meio ambiente, que se forma toda vez que o dióxido de carbono se dissolve na água de lagos ou do mar. Os oceanos fornecem um dos mecanismos críticos na manutenção da concentração constante do dióxido de carbono na atmosfera. O ácido carbônico participa de dois equilíbrios sucessivos de transferência de prótons:

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$$

A base conjugada de H_2CO_3 no primeiro equilíbrio, HCO_3^-, age como um ácido no segundo equilíbrio. Este íon, por sua vez, produz sua própria base conjugada, CO_3^{2-}.

Os prótons são doados sucessivamente pelos ácidos polipróticos e a constante de acidez decresce significativamente, em geral por um fator de cerca de 103, em cada perda de próton (veja a Tabela 10.9):

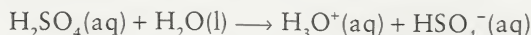
$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3} \gg \cdots$$

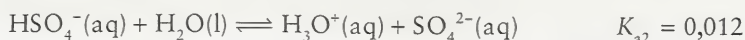
TABELA 10.9 Constantes de Acidez de Ácidos Polipróticos

Ácido	K_{a1}	pK_{a1}	K_{a2}	pK_{a2}	K_{a3}	pK_{a3}
ácido sulfúrico, H_2SO_4	forte		$1,2 \times 10^{-2}$	1,92		
ácido oxálico, $(COOH)_2$	$5,9 \times 10^{-2}$	1,23	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19		
ácido sulfuroso, H_2SO_3	$1,5 \times 10^{-2}$	1,81	$1,2 \times 10^{-7}$	6,91		
ácido fosforoso, H_3PO_3	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	$2,6 \times 10^{-7}$	6,59		
ácido fosfórico, H_3PO_4	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12	$6,2 \times 10^{-8}$	7,21	$2,1 \times 10^{-13}$	12,68
ácido tartárico, $C_2H_4O_2(COOH)_2$	$6,0 \times 10^{-4}$	3,22	$1,5 \times 10^{-5}$	4,82		
ácido carbônico, H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37	$5,6 \times 10^{-11}$	10,25		
ácido sulfídrico, H_2S	$1,3 \times 10^{-7}$	6,89	$7,1 \times 10^{-15}$	14,15		

Essa diminuição é razoável, porque é mais difícil para um íon de carga negativa (como HCO_3^-) perder um próton, que tem carga positiva, do que para a molécula neutra original. O ácido sulfúrico, por exemplo, é um ácido forte e H_2SO_4 perde seu primeiro próton para dar a base conjugada, o íon hidrogenossulfato, HSO_4^-. Este íon, entretanto é um ácido fraco.

O ácido sulfúrico é o único ácido poliprótico comum para o qual a primeira desprotonação é completa. A segunda desprotonação aumenta ligeiramente a molaridade de H_3O^+, logo, o pH será ligeiramente menor do que o devido somente à primeira desprotonação. Por exemplo, em 0,010 M $H_2SO_4(aq)$ a primeira desprotonação é completa:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

Isso faz com que a molaridade de H_3O^+ seja igual à molaridade original do ácido, 0,010 mol·L^{-1}. Esse valor corresponde a pH = 2,0. Entretanto, a base conjugada, HSO_4^-, também contribui com prótons para a solução e o segundo equilíbrio de transferência de prótons tem de ser levado em consideração:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 0{,}012$$

Portanto, para calcular o pH de uma solução de ácido sulfúrico, é preciso montar uma tabela de equilíbrio, em que as concentrações iniciais são as da primeira desprotonação $[HSO_4^-] = 0{,}010$ mol·L^{-1}, $[H_3O^+] = 0{,}010$ mol·L^{-1}, $[SO_4^{2-}] = 0$ mol·L^{-1}, e, então, resolver a equação para obter o novo valor da concentração do íon hidrônio:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]};\ 0{,}012 = \frac{(0{,}010 + x)(x)}{0{,}010 - x}$$

que leva a $x = 4{,}5 \times 10^{-3}$, $[H_3O^+] = 0{,}014$ mol·L^{-1} e pH = 1,9.

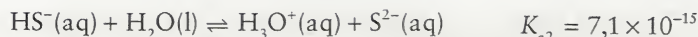
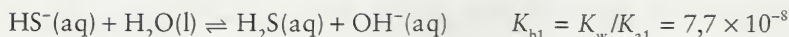
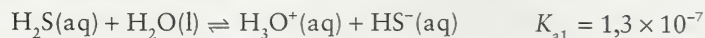
Os demais ácidos polipróticos, diferentemente do ácido sulfúrico, são ácidos fracos e as constantes de acidez das etapas sucessivas de desprotonação são, normalmente, muito diferentes. Como resultado disso, podemos tratar os ácidos polipróticos, à exceção do ácido sulfúrico, ou os sais de qualquer ânion deles derivados, como sendo a *única espécie de concentração significativa* em solução. Essa aproximação leva a uma grande simplificação: para calcular o pH de ácidos polipróticos, basta usar K_{a1} e só levar em conta a primeira desprotonação. Em outras palavras, tratar o ácido como se fosse um ácido monoprótico fraco. As desprotonações subseqüentes ocorrem, mas não afetam significativamente o pH e podem ser ignoradas.

Estime o pH de um ácido poliprótico para o qual todas as desprotonações são fracas usando somente o primeiro equilíbrio de desprotonação, e considere insignificantes as desprotonações posteriores. Uma exceção é o ácido sulfúrico, o único ácido poliprótico comum que é um ácido forte em sua primeira desprotonação.

10.15 Soluções de Sais de Ácidos Polipróticos

A base conjugada de um ácido poliprótico é anfiprótica, isto é, pode agir como um ácido ou como uma base. Ela pode doar seu átomo de hidrogênio ácido ou aceitar um átomo de hidrogênio e voltar ao ácido original. Por exemplo, um íon hidrogenossulfeto, HS^-, em água, age como um ácido ou como uma base:

As exceções são HSO_4^-, que é uma base extremamente fraca, e HPO_3^{2-}, que não age como um ácido porque seu próton não é ácido (Seção 10.11).

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 7,1 \times 10^{-15}$$
$$pK_{a2} = 14,15$$
$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq) \qquad K_{b1} = K_w/K_{a1} = 7,7 \times 10^{-8}$$

Na segunda linha, K_{b1} foi obtido usando-se a relação $K_aK_b = K_w$ e a constante de acidez do H_2S, o ácido conjugado de HS^-:

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq) \qquad K_{a1} = 1,3 \times 10^{-7}$$
$$pK_{a1} = 6,89$$

A questão que se coloca é se a solução de um sal de HS^-, como NaHS, é ácida devido ao caráter ácido do HS^- ou se é básica devido ao caráter básico do íon. Podemos intuir que se pK_{a2} é alto (o que significa que HS^- é um ácido muito fraco), a solução deve ter um pH alto, porque o caráter básico domina. Além disso, o caráter básico de HS^- é, provavelmente, dominante, se pK_{a1} for grande (e, portanto, K_{a1} for pequeno), porque, então, HS^- é uma base fraca relativamente "forte" (no sentido que K_{b1} não é muito pequeno). Este raciocínio sugere que o pH será alto se pK_{a1} e pK_{a2} forem ambos grandes. Na verdade, se usarmos algumas hipóteses razoáveis e um pouco de álgebra complexa, descobriremos que o pH da solução é

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \qquad (14)*$$

independente da concentração do sal.

EXEMPLO 10.12 Estimativa do pH de uma solução de um sal anfiprótico

Estime o pH de (a) 0,20 M $NaH_2PO_4(aq)$; (b) 0,20 M $Na_2HPO_4(aq)$.

ESTRATÉGIA Use a Eq. 14 para determinar o pH dos sais da base conjugada diprótica (H_2A^-) de um ácido triprótico (H_3A) e da base conjugada monoprótica (HA^-) de um ácido diprótico (H_2A). Entretanto, quando o soluto é um sal de um ânion que já perdeu dois prótons, como em HPO_4^{2-}, ajuste a expressão para usar os pK_as vizinhos apropriados:

SOLUÇÃO (a) Para H_3PO_4, $K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$, então, $pK_{a1} = 2,12$ e $pK_{a2} = 7,21$. Logo, para a solução de $H_2PO_4^-$,

$$pH = \tfrac{1}{2}(2,12 + 7,21) = 4,66$$

(b) Para H_3PO_4, $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ e $K_{a3} = 2,1 \times 10^{-13}$, então, $pK_{a2} = 7,21$ e $pK_{a3} = 12,68$. Logo, para a solução de $Na_2HPO_4(aq)$,

$$pH = \tfrac{1}{2}(7,21 + 12,68) = 9,94$$

TESTE 10.15A Estime o pH de 0,10 M NaHS(aq).

[*Resposta*: 10,52]

TESTE 10.15B Estime o pH de 0,50 M $KH_2PO_4(aq)$.

Suponha que devemos de calcular o pH de uma solução, em água, do ânion que permanece depois que todos os prótons foram retirados de um ácido poliprótico. Um exemplo é uma solução de sulfeto de sódio, na qual íons sulfeto, S^{2-}, estão presentes. Outro exemplo é uma solução de fosfato de potássio, que contém íons PO_4^{3-}. Em soluções desse tipo, os ânions agem como bases, isto é, eles aceitam prótons da água. Para essas soluções, podemos usar a técnica de cálculo do pH de um ânion básico ilustrada no Exemplo 10.11. O K_a a ser usado no cálculo é o da desprotonação que produz o íon estudado. Para S^{2-}, devemos usar o K_{a2} de H_2S e para PO_4^{3-}, o K_{a3} de H_3PO_4.

O pH da solução de um sal anfiprótico em água é igual à média dos pK_as do sal e de seu ácido conjugado. O pH de uma solução de um sal da base conjugada final de um ácido poliprótico é obtida a partir da reação do ânion com a água.

10.16 As Concentrações de Solutos

Os químicos ambientais que estudam a poluição causada por fertilizantes arrastados pela água desde plantações, ou os mineralogistas que estudam a formação de rochas sedimentares pela per-

CAIXA DE FERRAMENTAS 10.3

COMO CALCULAR AS CONCENTRAÇÕES DE TODAS AS ESPÉCIES DE UMA SOLUÇÃO DE ÁCIDO POLIPRÓTICO

BASE CONCEITUAL

Imaginamos que o ácido poliprótico é o soluto mais abundante e que somente a primeira desprotonação contribui significativamente para $[H_3O^+]$ e que a autoprotólise da água não contribui significativamente para $[H_3O^+]$ ou $[OH^-]$.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 A partir do equilíbrio de desprotonação do ácido (H_3A para ácidos tripróticos ou H_2A' para ácidos dipróticos), determine as concentrações da base conjugada (H_2A^- ou HA'^-, respectivamente) e H_3O^+, como ilustrado no Exemplo 10.7.

Etapa 2 Encontre a concentração de HA^{2-} (ou A'^{2-}) a partir do equilíbrio de desprotonação (de H_2A^- ou HA'^-) pela substituição das concentrações de H_3O+, e H_2A^- (ou HA'^-) da etapa 1 na expressão de K_{a2}.

Etapa 3 Para ácidos tripróticos: encontre a concentração de A^{3-}, a partir do equilíbrio de desprotonação de HA^{2-} pela substituição das concentrações de H_3O^+, e HA^{2-} da etapa 2 na expressão de K_{a3}. A concentração de H_3O^+ é a mesma nos três cálculos, porque somente a primeira desprotonação contribui significativamente para este valor.

Etapa 4 Encontre a concentração de OH^- dividindo K_w pela concentração de H_3O^+.

Este procedimento é ilustrado no Exemplo 10.13.

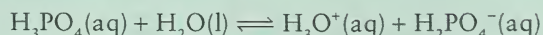
colação dos lençóis freáticos através de formações rochosas, talvez precisem conhecer, além do pH, as concentrações de cada um dos íons presentes na solução. Por exemplo, eles podem precisar conhecer a concentração do íon sulfito em uma solução de ácido sulfuroso ou as concentrações de íons fosfato e hidrogenofosfato em uma solução de ácido fosfórico. Os cálculos descritos na Caixa de Ferramentas 10.1 nos fornecem o pH – a molaridade de íons hidrogênio –, mas não nos dão as concentrações de todos os solutos em solução, que podem incluir H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}. Para calculá-las, precisamos levar em conta todos esses equilíbrios simultâneos de transferência de prótons.

Para simplificar os cálculos, começamos por julgar a concentração relativa de cada espécie em solução, identificando termos que possam ser desprezados. Neste caso, usamos a regra geral de que as concentrações das espécies presentes em grande quantidade não são significativamente afetadas pelas concentrações das espécies presentes em pequena quantidade, especialmente se as diferenças são grandes.

EXEMPLO 10.13 **Amostra de exercício: Cálculo das concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico**

Calcule as concentrações de todos os solutos em 0,10 M H_3PO_4(aq).

SOLUÇÃO **Etapa 1** Suponha que somente H_3PO_4 afeta o pH. O equilíbrio importante de transferência de prótons é

$$H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$

e a primeira constante de acidez, obtida na Tabela 10.9, é $7{,}6 \times 10^{-3}$. A tabela de equilíbrio, com as concentrações em mols por litro, é

	Espécie		
	H_3PO_4	H_3O^+	$H_2PO_4^-$
Molaridade inicial	0,10	0	0
Mudança de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Molaridade no equilíbrio	$0{,}10 - x$	x	x

Substitua as molaridades de equilíbrio em K_{a1}.

$$K_{a1} = 7{,}6 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{0{,}10 - x}$$

Imagine que $x \ll 0{,}10$ e decida se é válido aproximar a expressão.

$$7{,}6 \times 10^{-3} \approx \frac{x^2}{0{,}10}$$

$$x \approx 0{,}028$$

Como o valor de x não é muito menor do que 0,10, use a equação do segundo grau.

$$(7{,}6 \times 10^{-3}) \times (0{,}10 - x) = x^2$$

Rearranje a equação.

$$x^2 + (7{,}6 \times 10^{-3})x - 7{,}6 \times 10^{-4} = 0$$

Resolva para x.

$$x = 2{,}4 \times 10^{-2} \quad \text{ou} \quad -3{,}2 \times 10^{-2}$$

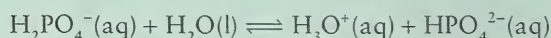
Rejeite a raiz negativa.

$$x = 2{,}4 \times 10^{-2}$$

Da tabela de equilíbrio, encontramos:

$$[H_3O^+] = [H_2PO_4^-] = 2{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}$$
$$[H_3PO_4] \approx 0{,}10 - 0{,}024\ \text{mol·L}^{-1} = 0{,}08\ \text{mol·L}^{-1}$$

Etapa 2 Use, agora, $K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$ para encontrar a concentração de HPO_4^{2-}. Como $K_{a2} \ll K_{a1}$, podemos seguramente imaginar que a concentração de H_3O^+ calculada na etapa 1 não muda na segunda desprotonação. O equilíbrio de transferência de prótons é

$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$$

Construa a tabela de equilíbrio com as concentrações em mols por litro, usando os resultados da etapa 1 para as concentrações de H_3O^+ e $H_2PO_4^-$.

	Espécies		
	$H_2PO_4^-$	H_3O^+	HPO_4^-
Molaridade inicial	$2{,}4 \times 10^{-2}$	$2{,}4 \times 10^{-2}$	0
Mudança de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Molaridade no equilíbrio	$2{,}4 \times 10^{-2} - x$	$2{,}4 \times 10^{-2} + x$	x

Substitua as molaridades de equilíbrio em K_{a2}.

$$K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8} = \frac{(2{,}4 \times 10^{-2} + x) \times x}{2{,}4 \times 10^{-2} - x}$$

Como K_{a2} é muito pequeno, considere $x \ll 2{,}4 \times 10^{-2}$.

$$6{,}2 \times 10^{-8} \approx \frac{(2{,}4 \times 10^{-2}) \times x}{2{,}4 \times 10^{-2}} = x$$

Verifique se $x \ll 2{,}4 \times 10^{-2}$.

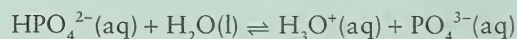
$$6{,}2 \times 10^{-8} \ll 2{,}4 \times 10^{-2}$$

Resolva para $[HPO_4^{2-}]$.

$$[HPO_4^{2-}] = x \approx K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}\ \text{mol·L}^{-1}$$

Pode-se concluir que a segunda desprotonação é pouco importante.

Etapa 3 A perda do último próton de HPO_4^{2-} produz o íon fosfato, PO_4^{3-}:

$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$$

A constante de equilíbrio é $K_{a3} = 2{,}1 \times 10^{-13}$, um valor muito pequeno. Podemos imaginar que a concentração de H_3O^+ calculada na etapa 1 e a concentração de HPO_4^{2-} calculada na etapa 2 não são afetadas pela desprotonação adicional. Podemos, então, construir a tabela de equilíbrio com as concentrações em mols por litro:

	Espécie		
	HPO_4^{2-}	H_3O^+	PO_4^{3-}
Molaridade inicial (da etapa 1)	$6{,}2 \times 10^{-8}$	$2{,}4 \times 10^{-2}$	0
Mudança de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Molaridade no equilíbrio	$6{,}2 \times 10^{-8} - x$	$2{,}4 \times 10^{-2} + x$	x

Substitua as molaridades de equilíbrio em K_{a3}:

$$K_{a3} = 2{,}1 \times 10^{-13} = \frac{(2{,}4 \times 10^{-2} + x) \times x}{6{,}2 \times 10^{-8} - x}$$

Como K_{a3} é muito pequeno, podemos imaginar que $x \ll 6{,}2 \times 10^{-8}$ e simplificar a equação.

$$2{,}1 \times 10^{-13} \approx \frac{(2{,}4 \times 10^{-2}) \times x}{6{,}2 \times 10^{-8}}$$

Resolva para x.

$$x \approx \frac{(2{,}1 \times 10^{-13})(6{,}2 \times 10^{-8})}{2{,}4 \times 10^{-2}} = 5{,}4 \times 10^{-19}$$

Resolva para $[PO_4^{3-}]$. $[PO_4^{3-}] = x \approx 5{,}4 \times 10^{-19}\ mol{\cdot}L^{-1}$

O íon HPO_4^{2-} se desprotona muito pouco, o que justifica a hipótese de que a concentração de H_3O^+ não é afetada pela terceira desprotonação.

Etapa 4 Encontre a concentração de OH^- a partir de K_w e da concentração de H_3O^+:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{2{,}4 \times 10^{-2}} mol{\cdot}L^{-1} = 4{,}2 \times 10^{-13}\ mol{\cdot}L^{-1}$$

Faça um resumo das concentrações de todos os solutos em uma solução 0,10 M $H_3PO_4(aq)$ colocando-as em ordem decrescente de concentração:

Espécie	Concentração ($mol{\cdot}L^{-1}$)
H_3PO_4	0,08
H_3O^+	$2{,}4 \times 10^{-2}$
$H_2PO_4^-$	$2{,}4 \times 10^{-2}$
HPO_4^{2-}	$6{,}2 \times 10^{-8}$
OH^-	$4{,}2 \times 10^{-13}$
PO_4^{3-}	$5{,}4 \times 10^{-19}$

TESTE 10.16A Calcule as concentrações de todos os solutos de uma solução 0,20 M $H_2S(aq)$.
[*Resposta*: Com as concentrações em $mol{\cdot}L^{-1}$: H_2S, 0,20; HS^-, $1{,}6 \times 10^{-4}$; S^{2-}, $7{,}1 \times 10^{-15}$; H_3O^+, $1{,}6 \times 10^{-4}$; OH^-, $6{,}2 \times 10^{-11}$]

TESTE 10.16B A glicina protonada ($^+NH_3CH_2COOH$) é um ácido diprótico com $K_{a1} = 4{,}5 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1{,}7 \times 10^{-10}$. Calcule as concentrações de todos os solutos em 0,50 M $NH_3CH_2COOHCl(aq)$.

As concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico podem ser calculadas imaginando-se que as espécies presentes em pequenas quantidades não afetam as concentrações das espécies presentes em grandes quantidades.

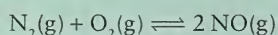
QUADRO 10.1 O Que Isso Tem a Ver com... o Meio Ambiente?

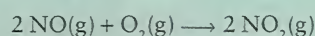
Chuva Ácida e o Poço Genético

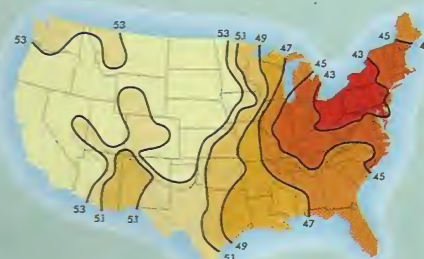
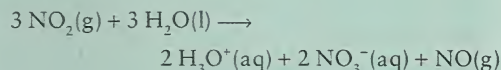
Um exemplo do impacto humano sobre o meio ambiente é o efeito da chuva ácida sobre a *biodiversidade,* a diversidade das coisas vivas. Nos campos que se estendem pelas áreas centrais da América do Norte e da Ásia, evoluíram plantas nativas capazes de sobreviver em solo seco e pobre em nitrogênio. Ao estudar as plantas desses campos, os cientistas esperam criar plantas comestíveis que servirão de fontes de alimentos em tempos de seca.

A chuva ácida é um fenômeno regional. As linhas do mapa abaixo são "*isopletas*", isto é, linhas que indicam chuvas com valores de pH constantes. Observe que o pH da chuva decresce na direção do vento (geralmente, a leste) de áreas altamente povoadas. O baixo pH das áreas densamente industrializadas e povoadas é causado pela acidez do dióxido de enxofre, SO_2, e dos óxidos de nitrogênio, NO e NO_2.

A chuva não afetada pelas atividades humanas contém principalmente ácidos fracos e tem pH 5,7. O ácido mais importante presente é o ácido carbônico, H_2CO_3, formado quando o dióxido de carbono da atmosfera dissolve na água. Os principais poluentes da chuva ácida são ácidos fortes que provêm das atividades humanas. O nitrogênio e o oxigênio da atmosfera podem reagir para formar NO, mas a reação endotérmica só é espontânea em temperaturas elevadas, como nos motores de combustão interna dos automóveis e centrais elétricas:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

O óxido nítrico, NO, não é muito solúvel em água, mas pode ser oxidado no ar para formar dióxido de nitrogênio:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

NO_2 reage com a água, formando ácido nítrico e óxido nítrico:

$$3\,NO_2(g) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_3O^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + NO(g)$$

As linhas sobre o mapa são isopletas de pH, que identificam as regiões onde a chuva tem o mesmo pH. Observe que a chuva torna-se gradualmente cada vez mais ácida do oeste para o leste, especialmente nas áreas industrializadas do nordeste dos Estados Unidos. Essa chuva ácida pode ser resultante da liberação de óxidos de nitrogênio e enxofre na atmosfera.

$\frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

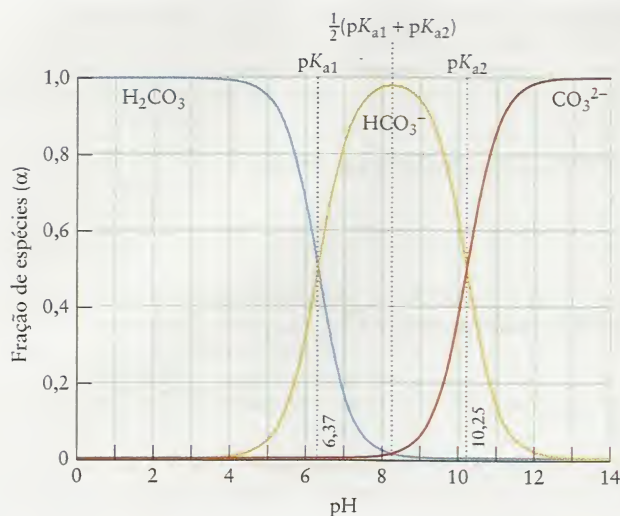



FIGURA 10.18 A composição fracionária das espécies do ácido carbônico em função do pH. Observe que as espécies mais protonadas são predominantes em pH baixo.

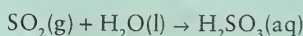
10.17 Composição e pH

Às vezes é necessário saber como as concentrações dos íons de uma solução de um ácido poliprótico variam de acordo com o pH. Essa informação é particularmente importante no estudo das águas naturais, como as de rios e lagos (Quadro 10.1). Por exemplo, se estivermos examinando o ácido carbônico na água da chuva, poderemos esperar que, em pH baixo, a espécie totalmente protonada (H_2CO_3) predomine. Já, em pH alto, podemos esperar que a espécie completamente desprotonada (CO_3^{2-}) predomine e que em pH intermediário, a espécie intermediária (HCO_3^-, neste caso) predomine, (Fig. 10.18). Podemos verificar quantitativamente essas expectativas.

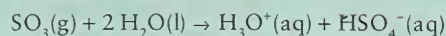
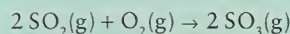
A grama do oeste, gama, é uma planta dos campos que produz sementes ricas em proteínas. Ela é objeto de pesquisa em agricultura sustentável porque produz sementes em abundância e é uma planta perene, resistente à seca.

Os conversores catalíticos, agora usados nos automóveis, podem reduzir NO ao inofensivo N_2. Eles são obrigatórios nos Estados Unidos para todos os carros e caminhões novos (veja a Seção 13.14).

O dióxido de enxofre é produzido como subproduto da queima de combustíveis fósseis. Ele pode combinar-se diretamente com a água para formar ácido sulfuroso, um ácido fraco:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3(aq)$$

Alternativamente, na presença de matéria particulada e aerossóis, o dióxido de enxofre pode reagir com o oxigênio da atmosfera para formar trióxido de enxofre, que, por sua vez, forma, em água, o ácido sulfúrico:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$$

$$SO_3(g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

A chuva ácida afeta as plantas ao mudar as condições do solo. Por exemplo, o ácido nítrico deposita nitratos, que fertilizam a terra. Os nitratos possibilitam o crescimento de ervas daninhas, como as falsas gramíneas, que substituem as espécies valiosas dos campos. Se essas espécies se extinguirem, seu material genético não estará mais disponível para a pesquisa em agricultura.

A pesquisa sobre a poluição do ar é complexa. Florestas e campos cobrem vastas áreas, e a interferência dos poluentes regionais é tão sutil que podem se passar anos para que todo o estresse ambiental seja entendido. Entretanto, os controles já estabelecidos estão começando a reduzir a acidez da chuva na América do Norte e na Europa. Esses controles ajudarão a manter qualidade de vida sem a perda de nossa preciosa herança de plantas nativas. Nós podemos ajudar usando menos os automóveis e mais as bicicletas, ou usando os transportes públicos, quando possível.

Exercícios relacionados: 10.92, 10.101, 10.102 e 10.119.

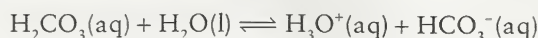
Leitura complementar: J.P. Grime, "Biodiversity and ecosystem function:The debate deepens," *Science*, vol. 277, 1997, pp. 1260-1261. S. Perkins, "More acid rain in East Asia's future, *Science News*, vol. 159, 2001, p. 381.J. Raloff, "Pollution helps weeds take over prairies," *Science News*, vol. 150, 1996, p. 356. Environment Canada, "Acid rain," http://www.ec.gc.ca/acidrain/.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para mostrar como as concentrações das espécies presentes em uma solução variam de acordo com o pH, usaremos, como exemplo, o sistema do ácido carbônico. Considere os seguintes equilíbrios de transferência de prótons:

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Podemos expressar a composição da solução em termos da fração, $\alpha(X)$, de carbonato presente na forma de cada espécie X, em que X pode ser $H_2CO^-_3$, HCO_3 ou CO_3^{2-} e

$$\alpha(X) = \frac{[X]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

É útil expressar $\alpha(X)$ em termos da razão entre cada espécie e a espécie intermediária HCO_3^-. Por isso, dividimos o numerador e o denominador por $[HCO_3^-]$ para obter

$$\alpha(X) = \frac{[X]/[HCO_3^-]}{([H_2CO_3]/[HCO_3^-]) + 1 + ([CO_3^{2-}]/[HCO_3^-])}$$

As três razões de concentrações podem ser escritas em termos da concentração do íon hidrônio. Rearranjando as expressões das constantes de acidez:

$$\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} \qquad \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]}$$

Portanto, as três frações são

$$\alpha(H_2CO_3) = \frac{[H_3O^+]^2}{f}; \quad \alpha(HCO_3^-) = \frac{[H_3O^+]K_{a1}}{f}; \quad \alpha(CO_3^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{f} \qquad (15a)$$

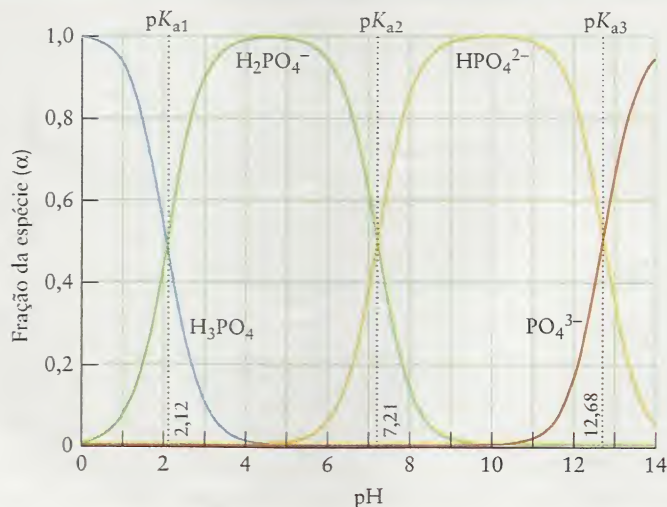
em que

$$f = [H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2} \qquad (15b)$$

Essas equações permitem predizer a composição em qualquer pH.

FIGURA 10.19 A composição fracionária das espécies do ácido fosfórico em função do pH. Como na Figura 10.18, quanto mais totalmente protonada a espécie, menor o pH na qual ela é predominante.

Animação Figura 10.19 Composição fracionária de ácidos tripróticos.

Media Link

Vejamos se as três expressões da Eq. 15a confirmam nossas expectativas. Em pH elevado, a concentração de íons hidrônio é muito baixa e, portanto, os numeradores em $\alpha(H_2CO_3)$ e $\alpha(HCO_3^-)$ são muito pequenos, como esperado. Quando o pH é baixo, a concentração de íons hidrônio é alta e, portanto, o numerador em $\alpha(H_2CO_3)$ é grande e esta espécie predomina.

Se substituirmos por valores numéricos, poderemos ver como os α variam de acordo com o pH. A forma das curvas da Fig. 10.18 mostra que $\alpha(HCO_3^-) \approx 1$ em pH intermediário. O valor máximo de $\alpha(HCO_3^-)$ ocorre em

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Observe que a forma totalmente protonada torna-se predominante quando $pH < pK_{a1}$ e a forma totalmente desprotonada, quando $pH > pK_{a2}$. Cálculos semelhantes podem ser feitos para sais de ácidos tripróticos em água (Fig. 10.19).

A fração de espécies desprotonadas aumenta quando o pH aumenta, como resumido nas Figs. 10.18 e 10.19.

AUTOPROTÓLISE e pH

Suponha que tivéssemos de estimar o pH de 1×10^{-8} M HCl(aq). Se usássemos as técnicas do Exemplo 10.3 para calcular o pH a partir da concentração do ácido inicial, encontraríamos um pH igual a 8. Este valor, entretanto, é absurdo, porque ele está além da neutralidade, do lado básico, pois HCl é um ácido! O erro origina-se no fato de que existem duas fontes de íons hidrônio, mas só consideramos uma. Em concentrações muito baixas de ácido, o fornecimento de íons hidrônio pela autoprotólise da água é comparável ao proveniente da concentração muito baixa de HCl e ambos devem ser levados em conta. As duas próximas seções mostram como incluir a autoprotólise, primeiro para os ácidos e bases fortes e, depois, para os fracos.

10.18 Soluções Muito Diluídas de Ácidos e Bases Fortes

Só temos de incluir a contribuição da autoprotólise para o pH quando a concentração de ácido ou base forte for inferior a 10^{-6} mol·L^{-1}. Para calcular o pH, nesses casos, é preciso incluir todas as espécies em solução. Como exemplo, examinemos uma solução de HCl, um ácido forte. Além da água, as espécies presentes são H_3O^+, OH^- e Cl^-. Existem três concentrações desconhecidas. Para encontrá-las, precisamos de três equações.

Uma equação leva em consideração o **balanço de cargas**, isto é, a necessidade de que a solução seja eletricamente neutra. Em outras palavras, as concentrações de cátions e ânions devem ser iguais. Como só existe um tipo de cátion, H_3O^+, a concentração de íons H_3O^+ deve ser igual à soma das concentrações dos ânions Cl^- e OH^-. A relação do balanço de cargas $[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ indica que

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [Cl^-]$$

A segunda equação leva em conta o **balanço material**, o fato de que todo o soluto adicionado deve ser explicado, ainda que ele esteja presente na forma de íons. Neste exemplo, o balanço material mostra que a concentração de íons Cl^- é igual à concentração do HCl adicionado inicialmente (todas as moléculas de HCl estão desprotonadas). Se anotarmos o valor numérico desta concentração inicial como $[HCl]_{inicial}$, a relação do balanço material é $[Cl^-] = [HCl]_{inicial}$. Podemos combinar essa relação com a equação anterior e escrever

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [HCl]_{inicial}$$

A terceira equação é a constante de autoprotólise, K_w (Eq. 1). Substituindo a expressão precedente para $[OH^-]$ nessa equação:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H_3O^+]([H_3O^+] - [HCl]_{inicial})$$

e rearranjando essa expressão em uma equação de segundo grau:

$$[H_3O^+]^2 - [HCl]_{inicial}[H_3O^+] - K_w = 0 \qquad (16)$$

Como vimos no Exemplo 10.4, é possível usar a fórmula da solução da equação de segundo grau para resolvê-la e obter a concentração de íons hidrônio.

Vejamos, agora, uma solução muito diluída de uma base forte, como NaOH. Além da água, as espécies em solução são Na^+, OH^- e H_3O^+. Como fizemos para HCl, podemos escrever as três equações que relacionam as concentrações desses íons, usando o balanço de cargas,

o balanço material e a constante de autoprotólise. Como os cátions presentes são os íons hidrônio e os íons sódio, a relação de balanço de carga é

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$$

A concentração de íons sódio é a igual à concentração inicial de NaOH, $[NaOH]_{inicial}$, logo, a relação de balanço material é $[Na^+] = [NaOH]_{inicial}$. Tem-se, portanto, que

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [NaOH]_{inicial}$$

A constante de autoprotólise é

$$K_w = [H_3O^+]([H_3O^+] + [NaOH]_{inicial}) \qquad (17)$$

A concentração de íons hidrônio pode ser obtida resolvendo-se esta equação do segundo grau.

EXEMPLO 10.14 Amostra de exercício: Estimativa do pH de uma solução muito diluída de ácido forte

Qual é o pH de $8{,}0 \times 10^{-8}$ M HCl(aq)?

SOLUÇÃO Faça $[HCl]_{inicial} = 8{,}0 \times 10^{-8}$ mol. L^{-1}e $x = [H_3O^+]$ e substitua os valores na Eq. 16.

A partir de $[H_3O^+]^2 - [HCl]_{inicial}[H_3O^+] - K_w = 0$

$$x^2 - (8{,}0 \times 10^{-8})x - (1{,}0 \times 10^{-14}) = 0$$

Da solução da equação do segundo grau,

$$x = \frac{(8{,}0 \times 10^{-8}) \pm \sqrt{(-8{,}0 \times 10^{-8})^2 - 4(1)(-1{,}0 \times 10^{-14})}}{2}$$

$$= 1{,}5 \times 10^{-7} \text{ ou } -6{,}8 \times 10^{-8}$$

A raiz negativa deve ser rejeitada. Ficamos com $[H_3O^+] = 1{,}5 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, logo pH = 6,82.

TESTE 10.17A Qual é o pH de $1{,}0 \times 10^{-7}$ M HNO_3(aq)?

[*Resposta*: 6,79]

TESTE 10.17B Qual é o pH de $2{,}0 \times 10^{-7}$ M NaOH(aq)?

Em soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes, o pH é significativamente afetado pela autoprotólise da água. O pH é determinado pela resolução de três equações simultâneas: a expressão de K_w, a equação do balanço de cargas, e a equação do balanço material.

10.19 Soluções Muito Diluídas de Ácidos Fracos

A autoprotólise também contribui para o pH de soluções muito diluídas de ácidos fracos. Alguns ácidos, tais como o ácido hipoiodoso, HIO, são tão fracos e sofrem tão pouca desprotonação que a autoprotólise da água quase sempre contribui significativamente para o pH. Para encontrar o pH dessas soluções, temos de levar em conta a autoprotólise da água.

COMO FAZEMOS ISSO?

O cálculo do pH de soluções muito diluídas de um ácido fraco, HA, é semelhante ao dos ácidos fortes descrito na seção 10.18. Ele se baseia no fato de que, além da água, existem quatro espécies em solução, ou seja, HA, A^-, H_3O^+ e OH^-. Como existem quatro desconhecidos, precisamos de quatro equações para encontrar suas concentrações. Duas relações que podem ser usadas são a constante de autoprotólise da água e a constante de acidez do ácido HA:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad \text{e} \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

O balanço de cargas fornece uma terceira equação:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

O balanço material dá a quarta equação: a concentração total de grupos A (por exemplo, átomos de F, se o ácido adicionado for HF) deve ser igual à concentração inicial do ácido:

$$[HA]_{inicial} = [HA] + [A^-]$$

Para encontrar uma expressão para a concentração de íons hidrônio em termos da concentração inicial do ácido, usamos a relação do balanço de cargas para expressar a concentração de A^- em termos de $[H_3O^+]$:

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

Então, expressamos $[OH^-]$ em termos da concentração de íons hidrônio usando a equação da autoprotólise:

$$[A^-] = [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Ao substituir essa expressão na equação do balanço material, temos

$$[HA] = [HA]_{inicial} - [A^-] = [HA]_{inicial} - \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)$$

$$= [HA]_{inicial} - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Agora, substituímos as expressões de [HA] e $[A^-]$ em K_a para obter:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\left([H_3O^+] - \dfrac{K_w}{[H_3O^+]}\right)}{[HA]_{inicial} - [H_3O^+] + \dfrac{K_w}{[H_3O^+]}} \qquad (18)$$

Não se assuste com a complexidade dessa expressão. Seria uma grande surpresa se você fosse obrigado a memorizá-la. Certamente nós não conseguiríamos escrevê-la de memória.

A Eq. 18 intimida um pouco, mas ela pode ser freqüentemente simplificada quando se leva em conta as condições experimentais empregadas. Por exemplo, em muitas soluções de ácidos fracos, a concentração de íons hidrônio é tão alta que $[H_3O^+] > 10^{-6}$ (isto é, pH < 6). Nessas condições, $K_w/[H_3O^+] < 10^{-8}$, e esse termo pode ser ignorado no numerador e no denominador da Eq. 18. A expressão de K_a simplificada é igual à equação familiar que usamos quando a autoprotólise da água tem efeito insignificante sobre o pH (Seção 10.11):

Lembre-se de que $[H_3O^+]$ é, na verdade, $[H_3O^+]/c^o$.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_{inicial} - [H_3O^+]} \qquad (19)$$

Quando o ácido é tão diluído ou tão fraco que $[H_3O^+] > 10^{-6}$ não é verdadeiro (isto é, quando o pH fica entre 6 e 7), temos de usar a expressão completa, a Eq. 18. Para saber o que isso envolve, escrevemos $x = [H_3O^+]$ e rearranjamos a Eq. 18

$$x^3 + K_a x^2 - (K_w + K_a[HA]_{inicial})x - K_a K_w = 0 \qquad (20)$$

Essa é uma equação cúbica em x. Para resolvê-la, o melhor é usar uma calculadora gráfica ou um *software* matemático, como o do *site* deste livro.

FIGURA 10.20 Gráfico da função $f(y) = y^3 + 0{,}0013y^2 - 2{,}3y - 0{,}0013$. As soluções da equação $f(y) = 0$ são os valores de y (marcados pelas setas) nos quais a curva passa pelo zero.

EXEMPLO 10.15 Amostra de exercício: Estimativa do pH de uma solução diluída de um ácido fraco em água

Use a Eq. 20 para estimar o pH de uma solução $1{,}0 \times 10^{-4}$ M de fenol em água.

SOLUÇÃO Usando a Tabela 10.1, vemos que para o fenol, K_a vale $1{,}3 \times 10^{-10}$. Como

$$K_w + K_a[HA]_{inicial} = 1{,}0 \times 10^{-14} + (1{,}3 \times 10^{-10}) \times (1{,}0 \times 10^{-4}) = 2{,}3 \times 10^{-14},$$

$$K_a K_w = (1{,}3 \times 10^{-10}) \times (1{,}0 \times 10^{-14}) = 1{,}3 \times 10^{-24}.$$

A Equação 20 torna-se

$$x^3 + (1{,}3 \times 10^{-10})x^2 - (2{,}3 \times 10^{-14})x - 1{,}3 \times 10^{-24} = 0$$

Para simplificar os coeficientes, podemos escrever $x = y \times 10^{-7}$ e dividir a equação resultante por 10^{-21}. Ela se torna, então,

$$y^3 + 0{,}0013y^2 - 2{,}3y - 0{,}0013 = 0$$

A Figura 10.20 mostra o gráfico dessa função. A única raiz positiva é $y = 1{,}516$; logo, $x = 1{,}516 \times 10^{-7}$ e

$$\text{pH} = -\log(1{,}516 \times 10^{-7}) = 6{,}8$$

TESTE 10.18A Use a Eq. 20 e as informações da Tabela 10.1 para estimar o pH de $2{,}0 \times 10^{-4}$ M HCN(aq).

[*Resposta*: 6,48]

TESTE 10.18B Use a Eq. 20 e as informações da Tabela 10.1 para estimar o pH de $1{,}0 \times 10^{-2}$ M HIO(aq).

Em soluções de ácidos muito fracos em água, a autoprotólise da água deve ser levada em conta se a concentração de íons hidrônio for menor do que 10^{-6} mol·L^{-1}. As expressões de K_a e K_w são combinadas com as equações do balanço de cargas e do balanço material para o cálculo do pH.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Escrever as fórmulas de ácidos e bases conjugados (Exemplo 10.1).
- ❑ 2 Identificar os ácidos e as bases de Brønsted em uma reação química (Teste 10.2).
- ❑ 3 Calcular as molaridades dos íons de uma solução de ácido ou base forte (Exemplo 10.2).
- ❑ 4 Calcular o pH e o pOH de uma solução de ácido ou base forte (Exemplo 10.3 e Seção 10.6).
- ❑ 5 Calcular a molaridade de H_3O^+ em uma solução a partir do pH (Exemplo 10.4).
- ❑ 6 Mostrar como o K_a e o pK_a de um ácido estão relacionados com o K_b e o pK_b da base conjugada (Seção 10.8).
- ❑ 7 Usar os valores de K_a para prever as forças relativas de dois ácidos ou de duas bases (Exemplo 10.5).
- ❑ 8 Prever as forças relativas de ácidos a partir das estruturas moleculares (Exemplo 10.6).
- ❑ 9 Calcular o pH e a percentagem de desprotonação de um ácido fraco (Caixa de Ferramentas 10.1 e Exemplo 10.7).
- ❑ 10 Calcular o valor de K_a de uma solução de um ácido fraco (Exemplo 10.8).
- ❑ 11 Calcular o pH e a percentagem de protonação de uma base fraca (Caixa de Ferramentas 10.2 e Exemplo 10.9).
- ❑ 12 Calcular o pH de uma solução de eletrólito (Exemplos 10.10 e 10.11).
- ❑ 13 Calcular o pH de uma solução de ácido poliprótico (Seção 10.14 e Exemplo 10.13).
- ❑ 14 Estimar o pH de uma solução de um sal anfiprótico (Exemplo 10.12).
- ❑ 15 Calcular as concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico (Caixa de Ferramentas 10.3 e Exemplo 10.13).
- ❑ 16 Encontrar o pH de uma solução de ácido ou base fortes, em água, tão diluída que a autoprotólise da água afeta significativamente o pH (Exemplo 10.14).
- ❑ 17 Encontrar o pH de uma solução de ácido fraco, em água, em que a autoprotólise da água afeta significativamente o pH (Exemplo 10.15).

EXERCÍCIOS

Reações de Transferência de Prótons

10.1 Escreva as fórmulas dos ácidos conjugados de (a) CH_3NH_2 (metilamina); (b) hidrazina, NH_2NH_2; (c) HCO_3^-, e das bases conjugadas de (d) HCO_3^-; (e) C_6H_5OH (fenol); (f) CH_3COOH.

10.2 Escreva as fórmulas dos ácidos conjugados de (a) H_2O; (b) OH^-; (c) $C_6H_5NH_2$ (anilina) e das bases conjugadas de (d) H_2S; (e) HPO_4^{2-}; (f) $HClO_4$.

10.3 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons dos seguintes ácidos em água e identifique os pares ácido-base conjugados: (a) H_2SO_4; (b) $C_6H_5NH_3^+$ (íon anilina); (c) $H_2PO_4^-$; (d) HCOOH (ácido fórmico); (e) $NH_2NH_3^+$ (íon hidrazínio).

10.4 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons das seguintes bases em água e identifique os pares ácido-base conjugados: (a) CN^-; (b) NH_2NH_2 (hidrazina); (c) CO_3^{2-}; (d) HPO_4^{2-}; (e) $CO(NH_2)_2$ (uréia).

10.5 Identifique (a) o ácido e a base de Brønsted e (b) a base e o ácido conjugado formado na seguinte reação:

$$HNO_3(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons NO_3^-(aq) + H_2PO_4^-(aq).$$

10.6 Identifique (a) o ácido e a base de Brønsted na seguinte reação e (b) a base e o ácido conjugado formado:

$$HSO_3^-(aq) + NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_2SO_3(aq).$$

10.7 Escreva os dois equilíbrios de transferência de prótons que demonstram o caráter anfiprótico de (a) HCO_3^-; (b) HPO_4^{2-}. Identifique, em cada equilíbrio, os pares ácido-base conjugados.

10.8 Escreva os dois equilíbrios de transferência de prótons que demonstram o caráter anfiprótico de (a) $H_2PO_4^-$; (b) $HC_2O_4^-$ (íon hidrogenooxalato). Identifique, em cada equilíbrio, os pares ácido-base conjugados.

10.9 Diga se os seguintes óxidos são ácidos, básicos ou anfotéricos: (a) BaO; (b) SO_3; (c) As_2O_3; (d) Bi_2O_3.

10.10 Diga se os seguintes óxidos são ácidos, básicos ou anfotéricos: (a) SO_2; (b) CaO; (c) P_4O_{10}; (d) TeO_2.

10.11 Uma das etapas da fabricação do ácido sulfúrico é a reação, muito exotérmica, do gás SO_3 com ácido sulfúrico para formar óleum, $H_2S_2O_7$. (a) Escreva a equação química da formação do óleum. (b) Desenhe a estrutura de Lewis do produto. (c) Identifique o ácido e a base de Lewis na reação.

10.12 Soluções básicas não devem ser guardadas em recipientes de vidro por longos períodos de tempo, porque os íons hidróxido reagem com o dióxido de silício do vidro, riscando-o e enfraquecendo-o. (a) Escreva a equação química da reação. (b) Desenhe a estrutura de Lewis do produto. (c) Identifique o ácido e a base de Lewis na reação.

10.13 Calcule a molaridade de OH^- em soluções com as seguintes concentrações de H_3O^+: (a) 0,020 $mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $1{,}0 \times 10^{-5} mol{\cdot}L^{-1}$; (c) $3{,}1 \times 10^{-3} mol{\cdot}L^{-1}$.

10.14 Estime a molaridade de H_3O^+ em soluções com as seguintes concentrações de OH^-: (a) 0,012 $mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $6{,}2 \times 10^{-5} mol{\cdot}L^{-1}$; (c) $2{,}3 \times 10^{-3} mol{\cdot}L^{-1}$.

10.15 O valor de K_w da água na temperatura do corpo (37°C) é $2{,}1 \times 10^{-14}$. (a) Qual é a molaridade dos íons H_3O^+ e o pH da água neutra, em 37°C? (b) Qual é a molaridade de OH^- na água neutra, em 37°C?

10.16 A concentração de íons H_3O^+ no ponto de congelamento da água é $3{,}9 \times 10^{-8} mol{\cdot} L^{-1}$. (a) Calcule K_w e pK_w, em 0°C. (b) Qual é o pH da água neutra, em 0°C?

10.17 Calcule a molaridade inicial de $Ba(OH)_2$ e as molaridades de Ba^{2+}, OH^- e H_3O^+ em 0,100 L de uma solução em água que contém 0,25 g $Ba(OH)_2$.

10.18 Calcule a molaridade inicial de KNH_2 e as molaridades de K^+, NH_2^-, OH^- e H_3O^+ em 0,250 L de uma solução, em água, que contém 0,50 g KNH_2.

10.19 O pH de várias soluções foi medido em um laboratório de pesquisas de uma empresa de alimentos. Converta os seguintes valores de pH para molaridade de íons H_3O^+: (a) 3,3 (o pH do suco de laranja azedo); (b) 6,7 (o pH de uma amostra de saliva); (c) 4,4 (o pH da cerveja); (d) 5,3 (o pH de uma amostra de café).

10.20 O pH de várias soluções foi medido em um laboratório de um hospital. Converta cada um dos seguintes valores de pH para molaridade de íons H_3O^+: (a) 5,0 (o pH de uma amostra de urina); (b) 2,3 (o pH de uma amostra de suco de limão); (c) 7,4 (o pH do sangue); (d) 10,5 (o pH do leite de magnésia).

10.21 Calcule o pH e o pOH de cada uma das seguintes soluções de ácido ou base forte em água: (a) 0,0146 M $HNO_3(aq)$; (b) 0,11 M HCl(aq); (c) 0,0092 M $Ba(OH)_2(aq)$; (d) 2,00ml de 0,175 M KOH(aq) depois da dissolução até $5{,}00 \times 10^2$ mL; (e) 13,6 mg de NaOH dissolvido em 0,350 L de solução; (f) 75,0 mL de $3{,}5 \times 10^{-4}$ M HBr(aq) depois da dissolução até 0,500 L.

10.22 Calcule o pH e o pOH de cada uma das seguintes soluções de ácido ou base forte em água: (a) 0,0356 M HI(aq); (b) 0,0725 M HCl(aq); (c) $3{,}46 \times 10^{-3}$ M $Ba(OH)_2(aq)$; (d) 10,9 mg de KOH dissolvido em 10,0 mL de solução; (e) 10,0 mL de 5,00 M NaOH(aq) depois da dissolução até 2,50 L; (f) 5,0 mL de $3{,}5 \times 10^{-4}$ M $HClO_4(aq)$ depois da dissolução até 25,0 mL.

Ácidos e Bases Fracas

10.23 Dê os valores de K_a dos seguintes ácidos: (a) ácido fosfórico; H_3PO_4, $pK_{a1} = 2{,}12$; (b) ácido fosforoso, H_3PO_3, $pK_{a1} = 2{,}00$; (c) ácido selenoso. H_2SeO_3, $pK_{a1} = 2{,}46$; (d) íon hidrogenosselenato, $HSeO_4^-$, $pK_{a2} = 1{,}92$. (e) Liste os ácidos em ordem crescente de força.

10.24 Dê os valores de pK_b das seguintes bases: (a) amônia, NH_3, $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$; (b) amônia deuterada, ND_3, $K_b = 1{,}1 \times 10^{-5}$; (c) hidrazina, NH_2NH_2, $K_b = 1{,}7 \times 10^{-6}$; (d) hidroxilamina, NH_2OH, $K_b = 1{,}1 \times 10^{-8}$. (e) Liste as bases em ordem crescente de força.

10.25 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons de cada um dos seguintes ácidos fracos e dê a expressão da constante de acidez K_a. Identifique a base conjugada, escreva a equação apropriada para a transferência de prótons e escreva a expressão da constante de basicidade K_b. (a) $HClO_2$; (b) HCN; (c) C_6H_5OH.

10.26 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons de cada uma das seguintes bases fracas e dê a expressão da constante de basicidade K_b. Identifique o ácido conjugado, escreva a equação apropriada para a transferência de prótons e escreva a expressão da constante de acidez K_a. (a) $(CH_3)_2NH$ (dimetilamina); (b) $C_{14}H_{10}N_2$ (nicotina); (c) $C_6H_5NH_2$ (anilina).

10.27 Use os dados das Tabelas 10.1 e 10.2 para organizar os seguintes ácidos em ordem crescente de força: HNO_2, $HClO_2$, $^+NH_3OH$, $(CH3)_2NH_2^+$.

10.28 Use os dados das Tabelas 10.1 e 10.2 para organizar os seguintes ácidos em ordem crescente de força: HCOOH, $(CH_3)_3NH^+$, $N_2H_5^+$,HF.

10.29 Use os dados das Tabelas 10.1 e 10.2 para organizar as seguintes bases em ordem crescente de força: F^-, NH_3, $CH_3CO_2^-$, C_5H_5N (piridina).

10.30 Use os dados das Tabelas 10.1 e 10.2 para organizar as seguintes bases em ordem crescente de força: CN^-, $(C_2H_5)_3N$, N_2H_4 (hidrazina), BrO^-.

10.31 Especifique, como ácido forte ou fraco, cada uma das seguintes espécies. Use as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.3. (a) $HClO_3$; (b) H_2S; (c) HSO_4^-; (d) $CH_3NH_3^+$; (e) HCO_3^-; (f) HNO_3; (g) CH_4.

10.32 Especifique, como ácido forte ou fraco, cada uma das seguintes espécies. Use as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.3. (a) O^{2-}; (b) Br^-; (c) HSO_4^-; (d) HCO_3^-; (e) CH_3NH_2; (f) H^-; (g) CH_3^-.

10.33 O pK_a de HIO (ácido hipoiodoso) é 10,64 e o de HIO_3 (ácido iódico) é 0,77. Explique a diferença da força dos ácidos.

10.34 O pK_a de HClO (ácido hipocloroso) é 7,53 e o de HBrO (ácido hipobromoso) é 8,69. Explique a diferença da força dos ácidos.

10.35 Determine qual dos ácidos em cada par é o mais forte e explique sua escolha. (a) HF ou HCl; (b) HClO ou $HClO_2$; (c) $HBrO_2$ ou $HClO_2$; (d) $HClO_4$ ou H_3PO_4; (e) HNO_3 ou HNO_2; (f) H_2CO_3 ou H_2GeO_3.

10.36 Determine qual dos ácidos em cada par é o mais forte e explique sua escolha. (a) H_3AsO_4 ou H_3PO_4; (b) $HBrO_3$ ou HBrO; (c) H_3PO_4 ou H_3PO_3; (d) H_2Te ou H_2Se; (e) H_2S ou HCl; (f) HClO ou HIO.

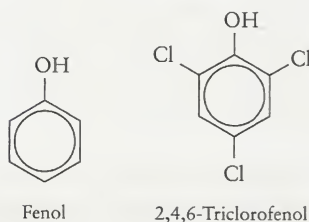
10.37 Sugira uma explicação para a diferença entre as forças de (a) ácido acético e ácido tricloro-acético; (b) ácido acético e ácido fórmico.

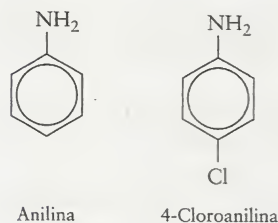
10.38 Sugira uma explicação para a diferença entre as forças de (a) amônia e metilamina; (b) hidrazina e hidroxilamina.

10.39 O ácido acético é usado como solvente em algumas reações entre ácidos e bases. (a) Os ácidos nitroso e carbônico são ácidos fracos em água. Será que algum deles é um ácido forte em ácido acético? Explique sua resposta. (b) A amônia age como um ácido forte ou como uma base fraca em ácido acético? Explique sua resposta.

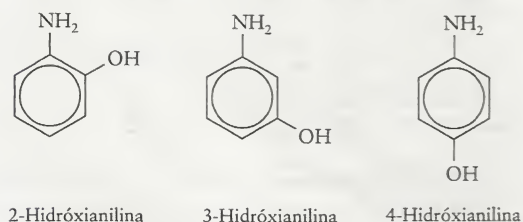
10.40 Pense em duas soluções, 0,10 M H_2SO_4(aq) e 0,10 M HBr(aq). Sem fazer cálculos, decida qual das duas tem pH mais alto. Explique, comparando as formas ácidas e as bases conjugadas.

10.41 Os valores de K_a do fenol e do 2,4,6-tricloro-fenol (veja as estruturas a seguir) são $1,3 \times 10^{-10}$ e $1,0 \times 10^{-6}$, respectivamente. Qual é o ácido mais forte? Explique a diferença de forças dos ácidos.

Fenol   2,4,6-Triclorofenol

10.42 O valor de pK_b da anilina é 9,37 e o da 4-cloro-anilina é 9,85 (veja as estruturas a seguir). Qual é a base mais forte? Explique a diferença de forças das bases.

Anilina   4-Cloroanilina

10.43 Organize as seguintes bases em ordem crescente de força, usando os valores de pK_a dos ácidos conjugados que estão entre parênteses: (a) amônia (9,26); (b) metilamina (10,56); (c) etilamina (10,81); (d) anilina (4,63) (veja o Exercício 10.42). Existe uma tendência simples nas forças?

10.44 Organize as seguintes bases em ordem crescente de força usando os valores de pK_a dos ácidos conjugados que estão entre parênteses: (a) anilina (4,63) (veja o Exercício 10.42); (b) 2-hidróxi-anilina (4,72); (c) 3-hidróxi-anilina (4,17); (d) 4-hidróxi-anilina (5,47). Existe uma tendência simples nas forças?

2-Hidróxianilina   3-Hidróxianilina   4-Hidróxianilina

pH de Soluções de Ácidos e Bases Fracos

Utilize as Tabelas 10.1 e 10.2 para encontrar os valores apropriados de K_a e K_b a serem usados nos exercícios seguintes.

10.45 Calcule os valores de pH e pOH das seguintes soluções em água: (a) 0,29 M CH_3COOH(aq); (b) 0,29 M CCl_3COOH(aq); (c) 0,29 M HCOOH(aq); (d) Explique as diferenças em pH levando em conta a estrutura molecular.

10.46 O ácido láctico é produzido nos músculos durante exercícios. Calcule o pH e o pOH das seguintes soluções de ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$, em água: (a) 0,12 M; (b) 1,2 10^{-3} M; (c) $1,2 \times 10^{-5}$ M

10.47 Calcule o pH, pOH e a percentagem de protonação do soluto nas seguintes soluções em água: (a) 0,057 M NH_3(aq); (b) 0,162 M NH_2OH(aq); (c) 0,35 M $(CH_3)_3N$(aq); (d) 0,0073 M codeína, sabendo que o pK_a do ácido conjugado é 8,21.

10.48 Calcule o pH, pOH e a percentagem de protonação do soluto nas seguintes soluções em água: (a) 0,075 M C_5H_5N(aq), piridina; (b) 0,0122 M $C_{10}H_{14}N_2$(aq), nicotina; (c) 0,021 M quinina, sabendo que o pK_a do ácido conjugado é 8,52; (d) 0,059 M estricnina, sabendo que o K_a do ácido conjugado é $5,49 \times 10^{-9}$.

10.49 (a) O valor medido do pH de 0,10 M $HClO_2$(aq) é 1,2. Quais são os valores de K_a e pK_a do ácido cloroso? (b) O pH medido de uma solução 0,10 M propilamina, $C_3H_7NH_2$, em água é 11,86. Quais são os valores de K_b e pK_b da propilamina?

10.50 O pH medido de 0,015 M HNO_2(aq) é 2,63. Quais são os valores de K_a e pK_a do ácido nitroso? (b) O pH medido de 0,10 M $C_4H_9NH_2$(aq), butilamina, é 12,04. Quais são os valores de K_b e pK_b da butilamina?

10.51 Encontre as concentrações iniciais dos ácidos ou bases fracos em cada uma das seguintes soluções em água: (a) uma solução de HClO com pH = 4,60; (b) uma solução de hidrazina, NH_2NH_2, com pH = 10,20.

10.52 Encontre as concentrações iniciais dos ácidos ou bases fracos em cada uma das seguintes soluções em água: (a) uma solução de HCN com pH = 5,3; (b) uma solução de piridina, C_5H_5N, com pH = 8,8.

10.53 A percentagem de desprotonação do ácido benzóico em uma solução 0,110 M é 2,4%. Quais são o pH da solução e o K_a do ácido benzóico?

10.54 A percentagem de desprotonação do veronal (ácido dietil-barbitúrico) em uma solução 0,020 M em água é 0,14%. Qual é o pH da solução? Qual é o K_b do veronal?

10.55 A percentagem de desprotonação da octilamina (uma base orgânica) em uma solução 0,100 M em água é 6,7%. Qual é o pH da solução? Qual é o K_b da octilamina?

10.56 O ácido cacodílico, $(CH_3)_2As(O)OH$, é usado como desfolhante de algodão. Uma solução 0,0110 M de ácido cacodílico está 0,77% ionizada em água. Qual é o pH da solução? Qual é o K_a do ácido cacodílico?

10.57 O K_a do ácido propanóico, CH_3CH_2COOH é $1,3 \times 10^{-5}$. Uma amostra de 50,0 mL de 0,250 M CH_3CH_2COOH(aq) é diluída até 850. mL. Determine a percentagem de desprotonação do ácido na solução diluída.

10.58 Uma solução 35% em massa de metilamina (CH_3NH_2) em água tem densidade igual a 0,85 g·cm^{-3}. (a) Desenhe as estruturas de Lewis da molécula de metilamina e de seu ácido conjugado. (b) Se 50,0 mL dessa solução forem diluídos até 1000,0 mL, qual é o pH da solução final?

10.59 Determine se as soluções dos seguintes sais em água têm pH igual, maior ou menor do que 7. Se pH > 7 ou pH < 7, escreva uma equação química que justifique sua resposta. (a) NH_4Br; (b) Na_2CO_3; (c) KF; (d) KBr; (e) $AlCl_3$; (f) $Cu(NO_3)_2$.

10.60 Determine se as soluções dos seguintes sais em água têm pH igual, maior ou menor que 7. Se pH > 7 ou pH < 7, escreva

uma equação química que justifique sua resposta. (a) $K_2C_2O_4$ (oxalato de potássio); (b) $Ca(NO_3)_2$; (c) CH_3NH_3Cl (cloridrato de metilamina); (d) K_3PO_4; (e) $FeCl_3$; (f) C_5H_5NHCl (cloreto de piridínio).

10.61 Calcule o pH das seguintes soluções: (a) 0,63 M $NaCH_3CO_2$(aq); (b) 0,19 M NH_4Cl(aq); (c) 0,055 M $AlCl_3$(aq); (d) 0,65 M KCN(aq);.

10.62 Calcule o pH das seguintes soluções: (a) 0,25 M CH_3NH_3Cl(aq); (b) 0,13 M Na_2SO_3(aq); (c) 0,071 M $FeCl_3$(aq);.

10.63 Uma amostra de 15,5 g CH_3NH_3Cl foi dissolvida em água para preparar 450. mL de solução. Qual é o pH da solução?

10.64 Uma amostra de 7,8 g $C_6H_5NH_3Cl$ foi disssolvida em água para preparar 350. mL de solução. Determine a percentagem de desprotonação do cátion.

10.65 (a) Uma amostra de 5,34 g de acetato de potássio, KCH_3CO_2, foi dissolvida em 0,250 L de solução. Qual é o pH da solução? (b) Qual é o pH da solução resultante da dissolução de 5,75 g NH_4Br em 0,100 L de solução?

10.66 (a) Uma amostra de 0,755 g de hidrogenossulfito de sódio, $NaHSO_3$, foi dissolvida em 50,0 mL de solução. Qual é o pH da solução? (b) Qual é o pH da solução resultante da dissolução de 100. mg de nitrato de prata, $AgNO_3$, em 10,0 mL de solução?

10.67 (a) Uma amostra de 150. mL de 0,020 M $NaCH_3CO_2$(aq) foi diluída até 0,500 L. Qual é a concentração de ácido acético no equilíbrio? (b) Qual é o pH da solução resultante da dissolução de 2,16 g de brometo de amônia, NH_4Br, em 0,400 L de solução?

10.68 (a) Uma amostra de 25,0 mL de 0,250 M KCN(aq) foi diluída até 100,0 mL. Qual é a concentração de ácido cianídrico no equilíbrio? (b) Uma amostra de 1,59 g de $NaHCO_3$ foi dissolvida em 200. mL de solução. Qual é o pH da solução?

10.69 Uma amostra de 3,38 g do sal de sódio da alanina, $CH_3CH(NH_2)CO_2Na$, foi dissolvida em água e a solução diluída até 50,0 mL. K_{a1} da alanina é $4,57 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 1,30 \times 10^{-10}$. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do ânion da alanina. (b) Qual é o pH da solução resultante?

10.70 A droga anfetamina, $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2$, $K_b = 7,8 \times 10^{-4}$, é usualmente comercializada na forma do bromidrato, $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_3^+Br^-$, porque ela é muito mais estável nessa forma sólida. Determine o pH de uma solução preparada a partir de 6,48 g do sal em 200,0 mL da solução.

Ácidos e Bases Polipróticos

Utilize a Tabela 10.9 para obter os valores de K_a necessários para os exercícios seguintes.

10.71 Escreva as etapas do equilíbrio de transferência de prótons da desprotonação de (a) ácido sulfúrico, H_2SO_4; (b) ácido arsênico, H_3AsO_4; (c) ácido ftálico, $C_6H_4(COOH)_2$.

10.72 Escreva as etapas do equilíbrio de transferência de prótons da desprotonação de (a) ácido fosfórico, H_3PO_4; (b) acido adípico, $(CH_2)_4(COOH)_2$; (c) ácido succínico, $(CH_2)_2(COOH)_2$.

10.73 Calcule o pH de 0,15 M H_2SO_4(aq), em 25°C.

10.74 Calcule o pH de 0,010 M H_2SeO_4(aq), sabendo que K_{a1} é muito grande e $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$.

10.75 Calcule o pH das seguintes soluções de ácidos dipróticos, em 25°C. Ignore a segunda desprotonação somente quando a aproximação for justificada: (a) 0,010 M H_2CO_3(aq); (b) 0,10 M $(COOH)_2$(aq); (c) 0,20 M H_2S(aq).

10.76 Calcule o pH das seguintes soluções de ácidos dipróticos, em 25°C. Ignore a segunda desprotonação somente quando a aproximação for justificada: (a) 0,10 M H_2S(aq); (b) 0,15 M $H_2C_4H_4O_6$(aq), ácido tartárico; (c) $1,1 \times 10^{-3}$ M H_2TeO_4(aq), ácido telúrico, para o qual $K_{a1} = 2,1 \times 10^{-8}$ e $K_{a2} = 6,5 \times 10^{-12}$.

10.77 (a) Estime o pH de (a) 0,15 M $NaHSO_3$(aq); (b) 0,050 M $NaHSO_3$(aq).

10.78 (a) Estime o pH de (a) 0,125 M $NaHCO_3$(aq); (b) 0,250 M $KHCO_3$(aq).

10.79 O ácido cítrico, que é extraído de frutas cítricas e do abacaxi, sofre três desprotonações sucessivas com valores de pK_a de 3,14; 5,95 e 6,39. Estime o pH de (a) uma solução 0,15 M de um sal monossódico em água; (b) uma solução 0,075 M de um sal dissódico em água.

10.80 O ácido selenoso, H_2SeO_3, sofre duas desprotonações com valores de pK_a de 2,46 e 7,31. Estime o pH de 0,100 M $NaHSeO_3$(aq).

10.81 Calcule as concentrações de H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes em 0,0456 M H_2CO_3(aq).

10.82 Calcule as concentrações de H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes em 0,125 M H_2SO_3(aq).

10.83 Calcule as concentrações de H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes em 0,0456 M Na_2CO_3(aq).

10.84 Calcule as concentrações de H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_3O^+ e OH^- presentes em 0,125 M Na_2SO_3(aq).

10.85 Para cada um dos seguintes ácidos polipróticos, diga qual das espécies (H_2A, HA^- ou A^{2-}) você esperaria que estivesse em maior concentração em uma solução, em água, com pH = 6,50: (a) ácido fosforoso; (b) ácido oxálico; (c) ácido sulfídrico.

10.86 Para cada um dos seguintes ácidos polipróticos, diga qual das espécies (H_2A, HA^- ou A^{2-}, do ácido diprótico, ou H_3A, H_2A^-,HA^{2-} ou A^{3-}, no caso dos ácidos tripróticos) você esperaria que estivesse em maior concentração em uma solução, em água, com pH = 5,00: (a) ácido tartárico; (b) ácido hidrossulfúrico; (c) ácido fosfórico.

10.87 Um grande volume de 0,150 M H_2SO_3(aq) foi tratado com uma base forte, sólida, para ajustar o pH até 5,50. Imagine que a adição da base não afeta significativamente o volume da solução. Estime as concentrações de H_2SO_3, HSO_3^- e SO_3^{2-} presentes na solução final.

10.88 Um grande volume de 0,250 M H_2S(aq) é tratado com uma base forte, sólida, para ajustar o pH até 9,35. Imagine que a adição da base não afeta significativamente o volume da solução. Estime as concentrações de H_2S, HS^- e S^{2-} presentes na solução final.

10.89 Calcule o pH das seguintes soluções ácidas, em 25°C. Ignore a segunda desprotonação somente quando a aproximação for justificada. (a) $1,0 \times 10^{-4}$ M H_3BO_3(aq) (o ácido bórico age como um ácido monoprótico); (b) 0,015 M H_3PO_4(aq); (c) 0,10 M H_2SO_3(aq).

10.90 Calcule as molaridades de $(COOH)_2$, $HOOCCO_2^-$, $(CO_2)_2^{2-}$, H_3O^+ e OH^- em 0,10 M $(COOH)_2$(aq).

10.91 Calcule as concentrações das espécies de fosfato em uma solução de H_3PO_4 que tem pH = 2,25, se a concentração total das quatro formas de fosfato dissolvido é $1,5 \times 10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1}$.

10.92 Cientistas que investigavam a chuva ácida mediram o pH de uma amostra de água de um lago e encontraram pH = 4,8. A concentração total de carbonatos dissolvidos na água do lago é $4,50 \times 10^{-3}$ mol^{-1}. Determine as concentrações molares

das espécies de carbonato CO_3^{2-}, HCO_3^- e H_2CO_3 na água do lago.

Autoprotólise e pH

10.93 Calcule o pH de $6{,}55 \times 10^{-7}$ M $HClO_4$(aq).

10.94 Calcule o pH de $7{,}49 \times 10^{-8}$ M HI(aq).

10.95 Calcule o pH de $9{,}78 \times 10^{-8}$ M KOH(aq).

10.96 Calcule o pH de $8{,}23 \times 10^{-7}$ M $NaNH_2$(aq).

No caso dos Exercícios 10.97 a 10.100, sugerimos que você use uma calculadora gráfica para resolver a equação, ou programas de computador apropriados para resolver sistemas de equações simultâneas.

10.97 (a) Calcule o pH de $1{,}00 \times 10^{-4}$ M e $1{,}00 \times 10^{-6}$ M HBrO(aq). Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

10.98 (a) Calcule o pH de $2{,}50 \times 10^{-4}$ M e $2{,}50 \times 10^{-6}$ M fenol(aq). Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

10.99 (a) Calcule o pH de $8{,}50 \times 10^{-5}$ M e $7{,}37 \times 10^{-6}$ M HCN(aq). Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

10.100 (a) Calcule o pH de $1{,}89 \times 10^{-5}$ M e $9{,}64 \times 10^{-7}$ M HClO(aq). Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

10.101 Suponha que 1,00 tonelada (1 t = 10^3 kg) de carvão que contém 2,5% em massa de enxofre foi queimada em uma fábrica que usa carvão como combustível. (a) Que massa de SO_2 foi produzida? (b) Qual é o pH da água da chuva quando essa quantidade de SO_2 se dissolve em um volume de água equivalente a 2,0 cm de chuva sobre 2,6 km^2? (O pK_{a1} do ácido sulfuroso é 1,81. Considere a água estando inicialmente pura em pH 7.) (c) Se SO_2 se oxidasse a SO_3 antes de se dissolver, qual seria o pH da mesma água? (Veja o Quadro 10.1.)

10.102 Um processo utilizado para retirar SO_2 das emissões de fábricas, como no Exercício 10.101, é passar os gases produzidos, juntamente com ar, por uma emulsão úmida de carbonato de cálcio, em que ocorre a seguinte reação: $CaCO_3(s) + SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g)$. Que massa de calcáreo ($CaCO_3$) é necessária para remover 50,0 kg de dióxido de enxofre dos gases produzidos, se o processo de remoção tiver 90% de eficiência? (Veja o Quadro 10.1.)

10.103 (a)O valor de K_w, em 40°C, é $3{,}8 \times 10^{-14}$. Qual é o pH da água pura, em 40°C? (b) Use os dados da parte (a) e do Exercício 10.15, bem como os valores da autoprotólise da água, em 25°C, para determinar graficamente a entalpia e a entropia da autoprotólise da água. (c) Escreva uma equação que descreva o pH da água pura em função da temperatura.

10.104 O acetato de amônio é preparado pela reação de quantidades iguais de hidróxido de amônio e ácido acético. Determine a concentração de todas as espécies presentes em 0,100 M $NH_4CH_3CO_2$(aq).

10.105 A análise por combustão de 1,200 g de um sal de sódio anidro deu 0,942 g CO_2, 0,0964 g H_2O e 0,264 g Na. A massa molar do sal é 112,02 g·mol^{-1}. (a) Qual é a fórmula química do sal? (b) O sal contém grupos carboxilato (—CO_2^-), e os átomos de carbono estão ligados uns aos outros. Desenhe a estrutura de Lewis do ânion. (c) 1,50 g deste sal de sódio foi dissolvido em água e diluído até 50,0 mL. Identifique a substância dissolvida. Trata-se de um ácido, de uma base ou de um composto anfiprótico? Calcule o pH da solução.

10.106 Decida, com base nas informações da Tabela 10.1, se o ácido carbônico dissolvido em amônia líquida é um ácido forte ou um ácido fraco. Explique sua resposta.

10.107 Use os dados termodinâmicos do Apêndice 2A para calcular a constante de acidez de HF(aq).

10.108 Calcule o pH de (a) 0,095 M NaH_2AsO_4(aq) e (b) 0,148 M Na_2HAsO_4(aq). Para H_3AsO_4, pK_{a1} = 2,25, pK_{a2} = 6,77, e pK_{a3} = 11,60.

10.109 A constante de de autoprotólise K_{D_2O} da água pesada, em 25°C, é $1{,}35 \times 10^{-15}$.(a) Escreva a equação química da autoprotólise de D_2O. (b) Avalie o pK_{D_2O} de D_2O, em 25°C. (c) Calcule as molaridades de D_3O^+ e OD^- na água pesada neutra, em 25°C. (d) Avalie o pD e o pOD da água pesada neutra, em 25°C. (e) Encontre a relação entre pD, pOD e pK_{D_2O}.

10.110 Embora muitas reações químicas ocorram em água, é freqüentemente necessário usar outros solventes. A amônia líquida (p. e. −33°C) tem sido muito usada. Muitas reações que ocorrem em água reagem de forma semelhante em amônia líquida. (a) Escreva a equação química da autoprotólise da NH_3. (b) Quais são as fórmulas das espécies ácida e básica que resultam da autoprotólise da amônia líquida? (c) A constante de autoprotólise, K_{am}, da amônia líquida é 1×10^{-33}, em −35°C. Qual é o valor de pK_{am} nesta temperatura? (d) Qual é a molaridade do íon NH_4^+ na amônia neutra? (e) Avalie pNH_4 e pNH_2, que são análogos a pH e pOH, na amônia líquida, em −35°C. (f) Determine a relação entre pNH_4, pNH_2 e pK_{am}.

10.111 Use a Tabela 10.9 para determinar a percentagem de desprotonação de 1,00 M ácido acético. Em que temperatura essa solução congela? (Imagine que a densidade da solução é 1,00 g·cm^{-3}.)

10.112 Será que a pressão osmótica de 0,10 M H_2SO_4 é a mesma, é menor ou é maior do que a de 0,10 M HCl(aq)? Calcule a pressão osmótica de cada solução para justificar sua resposta.

10.113 Estime a entalpia de desprotonação do ácido fórmico, em 25°C, sabendo que K_a é $1{,}765 \times 10^{-4}$, em 20°C, e $1{,}768 \times 10^{-4}$, em 30°C.

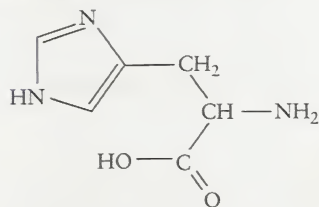
10.114 Converta a equação de van't Hoff (veja a Seção 9.11) para a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura em uma expressão da dependência de pK_w com a temperatura. Estime o valor numérico de pK_w na temperatura normal de ebulição da água a partir da entalpia padrão da autoprotólise da água, que é + 57 kJ·mol^{-1} para a reação $2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$. Qual é o pH da água nesta temperatura?

10.115 A água pesada é D_2O. A energia livre padrão da reação de autoprotólise de óxido de deutério puro é +84,8 kJ·mol^{-1} em 298 K. (a) Se pD é definido de forma semelhante a pH, qual é o pD de D_2O puro, em 298 K? (b) Será que pD aumenta ou diminui quando a temperatura aumenta?

10.116 Vinte amino-ácidos são comumente encontrados em proteínas. (a) Desenhe as estruturas químicas da alanina, da glicina, da fenil-alanina e da cisteína (veja a Tabela 19.4).(b) Use

fontes da literatura para encontrar os valores de pK_a associados à função ácido carboxílico e o pK_b da função amina da alanina.(c) Determine a constante de equilíbrio da reação da função ácido carboxílico da alanina com sua função amina para dar os grupos R—CO_2^- e R—NH_3^+. (d) Verifique a definição do termo *zwitterion*. Com as informações obtidas na parte (c), como você esperaria que o conceito de *zwitterion* fosse aplicado aos aminoácidos?

10.117 Use o Gráfico Animado *Fractional Composition of Triprotic Acids* para lançar em gráfico a fração de espécies de soluto de H_3PO_4 em água contra o pH. (b) Marque, no gráfico, as posições em que o sistema funciona como solução tampão. (c) Para cada região da parte (b) diga quais são as espécies que contêm fósforo que predominam na solução. (d) Repita (a) para H_3AsO_4, usando os dados do Exercício 10.108. (e) Determine quais são as espécies predominantes na solução, em pH = 7,00, e compare as frações relativas dessas espécies para H_3PO_4 e H_3AsO_4.

10.118 O aminoácido L-histidina tem três equilíbrios ácido-base, com pK_a 1,78, 5,97 e 8,97. Use o Gráfico Animado *Fractional Composition of Triprotic Acids* para lançar em gráfico a fração de espécies de soluto presentes em solução na faixa de pH entre 0 e 14. Use o gráfico para determinar (b) as espécies predominantes em solução em pH = 7,5; (c) o valor de pH em que quantidades iguais das formas desprotonadas de carga um e dois; (d) O pH necessário para obter concentração de histidina totalmente desprotonada superior a 99%; e (e) a faixa de pH na qual as três formas desprotonadas diferentes estão presentes em quantidades significativas.

Histidina

10.119 A pressão parcial de CO_2 no ar saturado com vapor de água, em 25°C e 1,00 atm, é $3{,}04 \times 10^{-4}$ atm. A constante de Henry de CO_2 em água é $2{,}3 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}·atm^{-1}. O pK_{a1} do ácido carbônico é igual a 6,37. Verifique, usando cálculos, que o pH da água da chuva "normal" é cerca de 5,7.

Equilíbrios em Água

11

Quais São as Idéias Importantes? Os íons em solução adotam concentrações que satisfazem as constantes de equilíbrio das reações que podem ocorrer.

Por Que Precisamos Estudar este Assunto? As técnicas descritas neste capítulo fornecem as ferramentas de que precisamos para analisar e controlar as concentrações de íons em solução. Grande parte da química é feita em solução; logo, este material é fundamental para o entendimento dessa ciência. Os compostos iônicos liberados nas águas pelo homem, pela indústria e pela agricultura podem prejudicar a qualidade da água de nossas fontes. Entretanto, estes íons perigosos podem ser identificados e removidos. Os equilíbrios em água governam a estabilização do pH do sangue, da água do mar e de outras soluções encontradas na biologia, na medicina e no meio ambiente.

O Que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Este capítulo desenvolve as idéias dos Capítulos 9 e 10 e as aplica a equilíbrios que envolvem íons em água. Quando for estudar as seções sobre titulações, revise a Seção L. Para a discussão dos equilíbrios de solubilidade, revise a Seção I. A discussão dos ácidos e bases de Lewis, na Seção 11.13, baseia-se na Seção 10.2.

Vimos, no Capítulo 10, as propriedades de ácidos e bases. Neste capítulo, veremos como aplicar essas idéias às reações entre ácidos e bases e às soluções que contêm misturas destes compostos. O objetivo principal desta discussão é aprender como controlar o pH de soluções. O controle do pH é crucial para a capacidade de sobrevivência dos organismos, porque até mesmo pequenas variações de pH podem provocar mudanças de forma das enzimas e, conseqüentemente, perda de função, que resulta em doenças. As informações deste capítulo são usadas na indústria para controlar o pH das misturas de reação e para purificar água; e, na agricultura, para corrigir o pH do solo.

Este material também tem aplicação direta nos laboratórios, porque ele mostra como prever como o pH de uma solução muda durante uma titulação, uma das técnicas mais comuns do laboratório químico. Ele nos ajuda a apreciar outra técnica química muito usada, a análise qualitativa, a identificação das substâncias e íons presentes em uma amostra.

Todas essas aplicações envolvem o equilíbrio entre espécies em solução, principalmente entre espécies que podem trocar prótons, e, por isso, elas são tratadas da mesma maneira. Primeiro, identificamos as espécies presentes em solução e, depois, as relações de equilíbrio entre as espécies (normalmente, usando uma tabela de equilíbrio). Finalmente, utilizamos essas relações para calcular as concentrações das espécies presentes na solução.

SOLUÇÕES MISTAS E TAMPÕES

Vimos como estimar o pH de uma solução de um ácido fraco ou de uma base fraca (Capítulo 10). Imaginaremos, agora, que um sal do ácido ou da base também está presente e veremos como o sal afeta o pH da solução. Essas "soluções mistas", nas quais um ácido fraco, ou uma base fraca, e um de seus sais estão presentes, permitem estabilizar o pH de soluções em água como o plasma sanguíneo, a água do mar, os detergentes, os sucos e as misturas de reação.

Suponha que desejamos predizer o pH de uma solução que contém concentrações apreciáveis de um ácido e sua base conjugada. Por exemplo, se tivéssemos de adicionar uma certa quantidade de cloreto de sódio (o íon Cl^-, adicionado na forma de NaCl, é a base conjugada de HCl) a uma solução de ácido clorídrico diluído. Neste caso, o ácido é forte e sua base conjugada é extremamente fraca (o íon Cl^- é uma base mais fraca do que H_2O), não afeta o pH apreciavelmente. O pH de 0,10 M HCl é 1,0, mesmo após a adição de 0,10 mol NaCl a um litro da

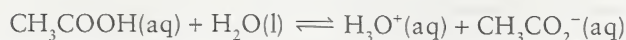
Estamos desconsiderando o efeito dos íons adicionados sôbre o coeficiente de atividade dos íons hidrônio presentes na solução.

solução. Suponha, agora, que a solução contém ácido acético e que adicionamos uma certa quantidade de acetato de sódio (o íon acetato, $CH_3CO_2^-$, é a base conjugada de CH_3COOH). Como a base conjugada de um ácido fraco é uma base forte (H_2O é uma base mais fraca do que o íon $CH_3CO_2^-$), podemos prever, *qualitativamente*, que a adição de íons acetato (como acetato de sódio) a uma solução de ácido acético aumentará o pH da solução. De modo semelhante, suponha que temos uma solução de amônia a que adicionamos cloreto de amônio. O íon amônio é um ácido fraco e, conseqüentemente, podemos prever, *qualitativamente*, que a adição de íons amônio (como cloreto de amônio, por exemplo) a uma solução de amônia fará diminuir o pH da solução.

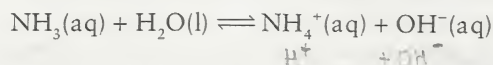
11.1 Ação do Tampão

O tipo de solução mista mais importante é o **tampão**, uma solução em que o pH tende a permanecer o mesmo após a adição de ácidos ou bases fortes. Um **tampão ácido** é uma solução, em água, de um ácido fraco e sua base conjugada na forma de sal. Ele estabiliza as soluções no lado ácido da neutralidade ($pH < 7$). Uma solução de ácido acético e acetato de sódio é um exemplo de tampão ácido. Um **tampão básico** é uma solução, em água, de uma base fraca e seu ácido conjugado na forma de sal. Ele estabiliza soluções no lado básico da neutralidade ($pH > 7$). Uma solução de amônia e cloreto de amônio é um exemplo de tampão básico. Os tampões são usados para calibrar medidores de pH, na cultura de bactérias e no controle do pH de soluções nas quais ocorrem reações químicas. Eles são, também, administrados, na forma intravenosa, a pacientes de hospitais. Nosso plasma sangüíneo é tamponado em $pH = 7{,}4$. O oceano é tamponado em torno de $pH = 8{,}4$ por um processo tamponante complexo, que depende da presença de hidrogenocarbonatos e silicatos.

Quando uma gota de ácido forte é adicionada à água, o pH muda significativamente. Quando a mesma quantidade, porém, é adicionada a um tampão, o pH praticamente não muda. Para entender essa ação, temos de examinar o equilíbrio dinâmico entre um ácido fraco e sua base conjugada em água:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Quando um ácido forte é adicionado a uma solução que contém íons $CH_3CO_2^-$ e moléculas CH_3COOH, em concentrações aproximadamente iguais, os íons H_3O^+ recém-chegados transferem prótons para os íons $CH_3CO_2^-$ para formar moléculas CH_3COOH e H_2O (Fig. 11.1). Como os íons hidrônio adicionados são removidos pelos íons acetato, o pH se mantém, quase inalterado. Na verdade, os íons acetato agem como um "ralo" para os prótons. Se, ao contrário, uma pequena quantidade de base forte for adicionada, os íons OH^- da base removem os prótons das moléculas CH_3COOH para produzir íons $CH_3CO_2^-$ e moléculas H_2O. Neste caso, as moléculas de ácido acético agem como fontes de prótons. Como uma base forte foi substituída por uma base fraca, a concentração de íons OH^- permanece praticamente inalterada. Conseqüentemente, a concentração de H_3O^+ (e o pH) também se mantém quase constante.

Podemos entender a ação dos tampões básicos usando a mesma linha de raciocínio. Vejamos o equilíbrio da amônia,

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

em uma solução que contém concentrações semelhantes de $NH_3(aq)$ e $NH_4^+(aq)$, que foi preparada por adição de cloreto de amônio a amônia, em água. Quando uma base forte é adicionada, os íons OH^- fornecidos removem prótons dos íons NH_4^+ para produzir moléculas NH_3 e H_2O. Quando um ácido forte é adicionado, os prótons fornecidos ligam-se às moléculas NH_3 para formar íons NH_4^+ e, conseqüentemente, são removidos da solução. Nos dois casos, o pH se mantém praticamente constante.

Um tampão é uma mistura de um par conjugado ácido fraco-base fraca que estabiliza o pH de uma solução, fornecendo uma fonte de prótons e um "ralo" de prótons (Fig. 11.2).

11.2 Planejamento de um Tampão

Suponha que precisamos preparar um tampão com um determinado pH. Seria o caso, se estivéssemos, por exemplo, cultivando bactérias e precisássemos manter um pH preciso para sustentar seu metabolismo. Para escolher o sistema de tampão mais apropriado, é preciso conhecer o valor

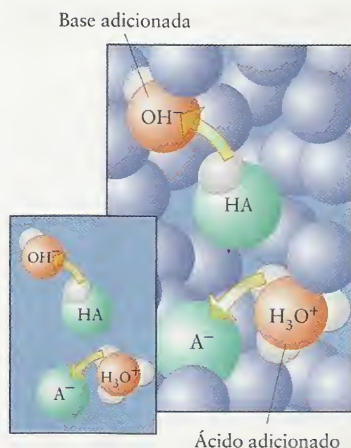
Base adicionada

Ácido adicionado

FIGURA 11.1 Uma solução pode agir como um tampão se contiver um ácido fraco, HA, que doa prótons quando uma base forte é adicionada, e a base conjugada, A^-, que aceita prótons quando um ácido forte é adicionado. No detalhe, para maior clareza, as moléculas de água são representadas pelo fundo azul.

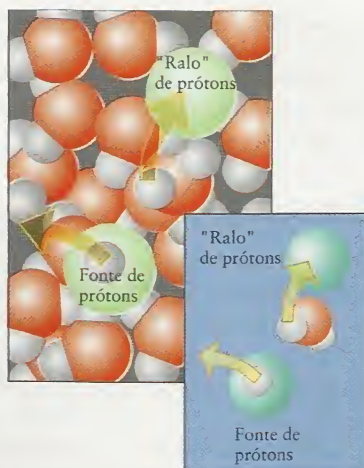



FIGURA 11.2 Uma solução-tampão contém um "ralo" para os prótons fornecidos por um ácido forte e uma fonte de prótons que os fornecem a uma base forte que é adicionada. A ação conjunta da fonte e do "ralo" mantém o pH constante quando um ácido ou uma base forte são adicionados. O detalhe mostra melhor a ação do tampão ao representar a água como um fundo azul.

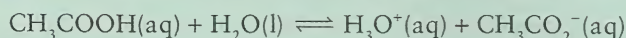
do pH no qual um determinado tampão estabiliza a solução. Quando temos de fazer muitos cálculos deste tipo, é conveniente rearranjar a expressão da constante de acidez, para dar molaridade ao íon hidrônio em termos das concentrações das outras espécies em solução.

EXEMPLO 11.1 Cálculo do pH de uma solução tampão

Suponha que estamos preparando culturas de bactérias que exigem um ambiente ácido e queremos preparar um tampão próximo de pH = 4. Preparamos, então, uma solução tampão que é 0,040 M $NaCH_3CO_2$(aq) e 0,080 M CH_3COOH(aq), em 25°C. Qual é o pH da solução tampão?

ESTRATÉGIA Inicialmente, identifique o ácido fraco e sua base conjugada. Depois, escreva a equação de equilíbrio de transferência de prótons entre eles, rearranje a expressão de K_a para dar $[H_3O^+]$ e encontre o pH, usando a aproximação de que as molaridades de equilíbrio são essencialmente idênticas às molaridades iniciais.

SOLUÇÃO O ácido é CH_3COOH e a base conjugada é $CH_3CO_2^-$. O equilíbrio de interesse é

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

Da Tabela 10.1, $pK_a = 4,75$ e $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

Etapa 1 Rearranje a expressão de K_a.

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3CO_2^-]}$$

Etapa 2 Faça as molaridades de equilíbrio do ácido e da base iguais às molaridades iniciais.

$$[H_3O^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,080}{0,040} = 3,6 \times 10^{-5}$$

Etapa 3 Tome o logaritmo negativo em ambos os lados.

$$pH = -\log(3,6 \times 10^{-5}) = 4,44$$

Isto é, a solução age como um tampão próximo a pH = 4.

TESTE 11.1A Calcule o pH de uma solução tampão 0,15 M HNO_2(aq) e 0,20 M $NaNO_2$(aq).

[*Resposta*: 3,5]

TESTE 11.1B Calcule o pH de uma solução tampão 0,040 M NH_4Cl(aq) e 0,030 M NH_3(aq).

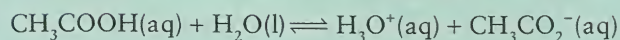
Para abaixar o pH de uma solução tampão, podemos adicionar um pouco de ácido. Para obter uma solução tampão mais básica, podemos adicionar mais sal (que fornece a base conjugada) ou um pouco de base forte, como NaOH, para neutralizar parcialmente o ácido e produzir mais base conjugada. O Exemplo 11.2 mostra como calcular o efeito da adição de ácido ou base sobre o pH de uma solução tampão.

EXEMPLO 11.2 Cálculo da mudança de pH de uma solução tampão

Suponha que nós dissolvemos 1,2 g de hidróxido de sódio (0,030 mol NaOH) em 500. mL da solução tampão descrita no Exemplo 11.1. Calcule o pH da solução resultante e a mudança de pH. Imagine que o volume da solução não se alterou.

ESTRATÉGIA Depois que soubermos quais são as novas concentrações molares do ácido e de sua base conjugada, poderemos rearranjar a expressão de K_a para obter o pH da solução, como fizemos no Exemplo 11.1. Os íons OH^- adicionados à solução tampão reagem com o ácido do sistema tampão, diminuindo a quantidade de ácido e aumentando, na mesma quantidade, a da base conjugada. Não há mudança apreciável do volume da solução.

SOLUÇÃO O equilíbrio de transferência de próton é

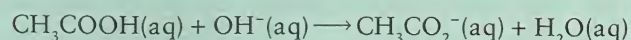
$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

Usaremos os dados do Exemplo 1.1, incluindo $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

Etapa 1 Encontre a quantidade inicial de CH_3COOH na solução a partir de $n_J = V[J]$.

$$n_{CH_3COOH} = (0{,}500\ L) \times (0{,}080\ mol{\cdot}L^{-1}) = 0{,}040\ mol$$

O NaOH adicionado reage com CH_3COOH.

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(aq)$$

Obtenha a quantidade de CH_3COOH que reage, n', a partir de $CH_3COOH \simeq 1$ mol OH^-.

$$n'_{CH_3COOH} = 0{,}030\ mol\ OH^- \times \frac{1\ mol\ CH_3COOH}{1\ mol\ OH^-} = 0{,}030\ mol\ CH_3COOH$$

A quantidade de CH_3COOH que permanece $= n - n'$.

$$0{,}040 - 0{,}030\ mol = 0{,}010\ mol$$

Obtenha a nova concentração de CH_3COOH a partir de $[CH_3COOH] = \frac{n_{CH_3COOH}}{V}$.

$$[CH_3COOH] = \frac{0{,}010\ mol}{0{,}500\ L} = 0{,}020\ mol{\cdot}L^{-1}$$

Etapa 2 Encontre a quantidade inicial de $CH_3CO_2^-$ na solução a partir de $n_J = V[J]$.

$$n_{CH_3CO_2^-} = (0{,}500\ L) \times (0{,}040\ mol{\cdot}L^{-1}) = 0{,}020\ mol$$

Adicione 0,030 mol $CH_3CO_2^-$ que se forma quando 0,030 mol OH^- reage com 0,030 mol CH_3COOH.

$$(0{,}020 + 0{,}030)\ mol = 0{,}050\ mol$$

Obtenha a nova concentração de $CH_3CO_2^-$ a partir de $[J] = n_J/V$.

$$[CH_3CO_2^-] = \frac{0{,}050\ mol}{0{,}500\ L} = 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}$$

Encontre $[H_3O^+]$ a partir de $[H_3O^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3CO_2^-]}$.

$$[H_3O^+] = (1{,}8 \times 10^{-5}) \times \frac{0{,}020}{0{,}10} = 3{,}6 \times 10^{-6}$$

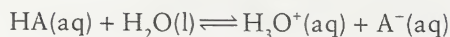
Ao tomar o logaritmo comum negativo, encontramos pH = 5,44. Isto é, o pH da solução muda de cerca de 4,4 para cerca de 5,4. Se a solução fosse originalmente HCl em pH 4,4, a adição da mesma quantidade de NaOH teria elevado o pH até 12,8. A pequena mudança na solução mista é o resultado da ação tamponante.

TESTE 11.2A Suponha que 0,0200 mol NaOH(s) foi dissolvido em 300. mL da solução tampão do Exemplo 11.1. Calcule o pH da solução resultante e a mudança de pH.

[*Resposta*: 5,65, um aumento de 1,21]

TESTE 11.2B Suponha que 0,0100 mol HCl(g) foi dissolvido em 500. mL da solução tampão do Exemplo 11.1. Calcule o pH da solução resultante e a mudança de pH.

Os tampões são geralmente preparados com concentrações iguais de ácido e de base conjugada. Nestas soluções "equimolares",

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+] \text{ quando } [HA] = [A^-] \qquad \text{(A)}$$

Segue-se de $[H_3O^+] = K_a$ que, quando $[HA] = [A^-]$,

$$pH = pK_a \qquad (1)^*$$

Esse resultado simples torna fácil a escolha inicial de um tampão. Basta selecionar um ácido cujo pK_a seja igual ao pH que desejamos e preparar uma solução equimolar com sua base conjugada. O mesmo procedimento usado para os tampões ácidos pode ser usado para tampões básicos, mas é preciso lembrar que o ácido, neste caso, é fornecido pelo sal, que a base conjugada é a própria base, e que o pK_a é o do ácido conjugado (e, por isso, relacionado ao pK_b da base por $pK_a + pK_b = pK_w$). As misturas nas quais o sal e o ácido (ou a base) não têm a mesma molaridade – como as consideradas nos Exemplos 11.1 e 11.2 – são também tampões, mas elas podem ser menos eficientes do que aquelas em que as molaridades são aproximadamente iguais (veja a Seção 11.3). Especificamente,

- Para preparar um *tampão ácido*, selecione um ácido fraco (HA) com um pK_a próximo ao pH desejado e adicione sua base conjugada (A^-) na forma de um sal.
- Para preparar um *tampão básico*, selecione uma base fraca (B) cujo ácido conjugado (HB+) tem pK_a próximo ao pH desejado e adicione seu ácido conjugado na forma de um sal.

A Tabela 11.1 lista alguns sistemas tampão típicos.

TABELA 11.1 Sistemas Tamponantes Típicos

Composição	pK_a
Tampões ácidos	
$CH_3COOH/CH_3CO_2^-$	4,75
HNO_2/NO_2^-	3,37
$HClO_2/ClO_2^-$	2,00
Tampões básicos	
NH_4^+/NH_3	9,25
$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$	9,81
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	7,21

TESTE 11.3A Qual dos sistemas tamponantes listados na Tabela 11.1 seria uma boa escolha para preparar um tampão com pH = 5 ± 1?

[*Resposta*: $CH_3COOH/CH_3CO_2^-$]

TESTE 11.3B Qual dos sistemas tamponantes listados na Tabela 11.1 seria uma boa escolha para preparar um tampão com pH = 10 ± 1?

As soluções tampão comercialmente disponíveis podem ser adquiridas para praticamente qualquer pH desejado. Por exemplo, Os medidores de pH são normalmente calibrados com uma solução 0,025 M $Na_2HPO_4(aq)$ e 0,025 M $KH_2PO_4(aq)$, com pH = 6,87, em 25°C. O método demonstrado no Exemplo 11.1 daria pH = 7,2 para essa solução. Entretanto, como esses cálculos usam molaridades e não atividades, as interações íon-íon são ignoradas e, assim, os valores calculados são apenas aproximados.

Como muitas reações químicas em nosso corpo ocorrem em ambientes tamponados, os bioquímicos normalmente precisam fazer estimativas rápidas do pH, empregando uma forma da expressão de K_a que dá o pH diretamente. Para o equilíbrio da reação A, podemos rearranjar a expressão para K_a, obtendo

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

a partir da qual, temos

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log\frac{[HA]}{[A^-]}$$

Isto é,

$$pH = pK_a - \log\frac{[HA]}{[A^-]} = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Os valores de [HA] e $[A^-]$ nesta expressão são as molaridades de equilíbrio do ácido e da base na solução. Entretanto, como um ácido fraco HA perde, tipicamente, só uma pequena fração de seus prótons, [HA] é praticamente idêntico à molaridade do ácido usado para preparar o

tampão. Do mesmo modo, só uma fração extremamente pequena dos ânions A^-, fracamente básicos, recebem prótons, logo, $[A^-]$ é praticamente idêntico à molaridade da base usada para preparar o tampão. Com essas aproximações, obtemos a **equação de Henderson-Hasselbalch:**

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{básico}]_{\text{inicial}}}{[\text{ácido}]_{\text{inicial}}} \qquad (2)^*$$

A mesma expressão pode ser usada para um tampão básico, com pK_a igual ao do ácido conjugado da base (por exemplo, o pK_a de NH_4^+). Se somente pK_b é conhecido, calcule pK_a usando a Eq. 11b do Capítulo 10 ($pK_a + pK_b = pK_w$). Na prática, a equação é usada para estimativas rápidas do pH de uma solução mista a ser usada como tampão e, depois, o pH é ajustado ao valor preciso desejado por adição de mais ácido ou base e monitoramento da solução com um medidor de pH.

EXEMPLO 11.3 Amostra de exercício: Seleção da composição de uma solução tampão com um determinado pH

Calcule a razão entre as molaridades dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- necessária para obter um tampão em pH = 9,50. O pK_{a2} de H_2CO_3 é 10,25.

SOLUÇÃO O ácido é HCO_3^- e sua base conjugada é CO_3^{2-}. Sabemos, da Seção 10.15, que podemos ignorar a formação de H_2CO_3. Logo, da Eq. 2 escrita como

$$\log\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = pH - pK_a \qquad \log\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 9{,}50 - 10{,}25 = -0{,}75$$

O antilogaritmo de −0,75 é 0,18, logo, a razão entre as molaridades é

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 0{,}18$$

Portanto, a solução agirá como um tampão com pH próximo a 9,50 se for preparado pela mistura dos solutos na razão 0,18 mol CO_3^{2-} para 1,0 mol HCO_3^-.

TESTE 11.4A Calcule a razão entre as molaridades de íons acetato e de ácido acético necessária para tamponar uma solução em pH = 5,25. O pK_a de CH_3COOH é 4,75.

[*Resposta:* 3,2:1]

TESTE 11.4B Calcule a razão entre as molaridades de íons benzoato e ácido benzóico (C_6H_5COOH) necessária para tamponar uma solução em pH = 3,5. O pK_a de C_6H_5COOH é 4,19.

O pH de uma solução tampão é próxima do pK_a do ácido fraco quando o ácido e a base têm concentrações semelhantes.

11.3 Capacidade Tamponante

Assim como uma esponja só pode absorver uma certa quantidade de água, um tampão também só pode tamponar uma certa quantidade de prótons. As fontes e ralos de prótons se esgotam quando quantidades muito grandes de ácidos ou bases fortes são adicionadas à solução. A **capacidade tamponante** é a quantidade máxima de ácido ou de base que pode ser adicionada sem que o tampão perca sua capacidade de resistir à mudança do pH. Um tampão com grande capacidade pode manter a ação tamponante na presença de mais ácido forte ou base forte do que um tampão com pequena capacidade. O tampão se exaure quando a maior parte da base fraca é convertida em ácido ou quando a maior parte do ácido fraco é convertida em base. Um tampão mais concentrado tem maior capacidade do que um tampão mais diluído.

A capacidade do tampão também depende das concentrações relativas do ácido fraco e da base fraca. De um modo geral, o que se verifica experimentalmente é que o tampão tem alta capacidade quando a quantidade de base presente é, pelo menos, cerca de 10% da quantidade de ácido. Se isto não acontece, a base é rapidamente consumida quando um ácido forte é adicionado. De forma semelhante, o tampão tem alta capacidade quando a quantidade de ácido presente é, pelo menos, cerca de 10% da quantidade de base. Se isto não acontece, o ácido é rapidamente consumido quando uma base forte é adicionada.

Pode-se usar esses números para expressar a faixa ótima de ação do tampão em termos do pH da solução. A equação de Henderson-Hasselbalch mostra que quando o ácido é 10 vezes mais abundante do que a base ($[HA] = 10[A^-]$), o pH da solução é

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{10[A^-]} = pK_a + \log\frac{1}{10} = pK_a - 1 \qquad (3a)$$

Da mesma maneira, quando a base é 10 vezes mais abundante do que o ácido ($[A^-] = 10\,[HA]$), o pH é

$$pH = pK_a + \log\frac{10[HA]}{[HA]} = pK_a + \log\frac{10}{1} = pK_a + 1 \qquad (3b)$$

A faixa de concentração, determinada experimentalmente, corresponde a uma faixa de pH igual a ± 1. Isto é, o tampão age efetivamente dentro de uma faixa de ± 1 unidade de pK_a (Fig. 11.3). Por exemplo, como o pK_a de $H_2PO_4^-$ é 7,21, um tampão KH_2PO_4/K_2HPO_4 deve ser mais efetivo entre 6,2 e 8,2.

A composição do plasma sanguíneo, no qual a concentração de íons HCO_3^- é cerca de 20 vezes maior do que a de H_2CO_3, parece estar fora da faixa ótima de ação de tamponamento. Entretanto, os metabólitos principais das células vivas são ácidos carboxílicos, como o ácido láctico. O plasma, com sua concentração relativamente alta de HCO_3^-, pode absorver quantidade significativa de íons hidrogênio desses ácidos carboxílicos. A alta proporção de HCO_3^- também ajuda a suportar distúrbios que levam ao aumento da acidez, como doenças e choques devidos a queimaduras (Quadro 11.1)

A capacidade de um tampão é determinada por sua concentração e pH. Um tampão mais concentrado pode reagir com mais ácido ou base adicionados do que um menos concentrado. Uma solução tampão é, geralmente, mais efetiva na faixa de pK_a ± 1.

TITULAÇÕES

Como vimos na Seção L, a titulação envolve a adição de uma solução, chamada de *titulante*, que é colocada em uma bureta, a uma solução que contém a amostra, chamada de *analito*, colocada em um frasco. Por exemplo, se um químico ambiental estivesse estudando o escoamento de resíduos de uma mina e precisasse conhecer a concentração de ácido na água, uma amostra do efluente da mina seria o analito e uma solução básica de concentração conhecida seria o titulante. No ponto estequiométrico, o número de mols de OH^- (ou H_3O^+) adicionados como titulante é igual ao número de mols de H_3O^+ (ou OH^-) inicialmente presente no analito. O sucesso da técnica depende da capacidade de detectar esse ponto. Usaremos as técnicas descritas neste capítulo para identificar o papel das diferentes espécies na determinação do pH e selecionar o indicador apropriado para uma titulação.

Vimos, na Seção L, que o ponto estequiométrico é também chamado de ponto de equivalência.

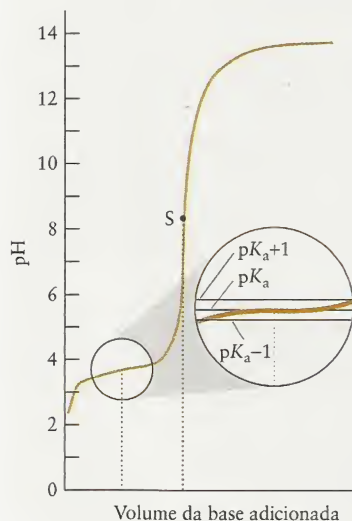



FIGURA 11.3 Este gráfico mostra como varia o pH de um ácido fraco quando uma base forte é adicionada. Quando o ácido e a base conjugada estão presentes em concentrações semelhantes, o pH muda muito pouco à medida que mais base forte (ou ácido forte) é adicionada. Esta condição corresponde à região quase horizontal da curva. Como mostrado na ampliação, o pH está entre pK_a ± 1 para uma grande faixa de concentrações. S marca o ponto estequiométrico (Seção L).

QUADRO 11.1 O Que Isso Tem a Ver com... Permanecer Vivo?*

Tampões Fisiológicos

Os sistemas tamponantes são tão essenciais para a existência dos organismos vivos que a ameaça mais imediata à sobrevivência de uma pessoa com ferimentos graves ou queimaduras é a mudança do pH do sangue. Uma das primeiras providências de um paramédico é administrar fluidos intravenosos.

Os processos metabólicos normalmente mantêm o pH do sangue humano dentro de uma pequeno intervalo (7,35–7,45). Para controlar o pH do sangue, o corpo usa principalmente o sistema iônico ácido carbônico/hidrogenocarbonato (bicarbonato). A razão normal entre HCO_3^- e H_2CO_3 no sangue é 20:1, com a maior parte do ácido carbônico na forma de CO_2 dissolvido. Quando a concentração de HCO_3^- aumenta muito em relação à de H_2CO_3, o pH do sangue sobe. Se o pH sobe acima da faixa normal, a condição é chamada de *alcalose*. Inversamente, o pH do sangue decresce quando a razão decresce. Quando o pH do sangue está abaixo da faixa normal, a condição é chamada de *acidose*. Como essas condições são muito perigosas e podem resultar em morte em questão de minutos, é crítico determinar a causa do desbalanço do pH e tratá-la imediatamente.

O corpo mantém o pH do sangue através de dois mecanismos principais: respiração e excreção. A concentração de ácido carbônico é controlada pela respiração: à medida que expiramos, esvaziamos o nosso sistema de CO_2 e, com isso, eliminamos também H_2CO_3. A diminuição da concentração de ácidos aumenta o pH do sangue. Respirando mais rápida e profundamente, aumentamos a quantidade de CO_2 exalado e, assim, a concentração de ácido carbônico no sangue decresce e o pH do sangue aumenta. A concentração do íon hidrogenocarbonato é controlada pela taxa de excreção na urina.

A *acidose respiratória* ocorre quando a respiração é reduzida e aumenta a concentração de CO_2 no sangue. Asma, pneumonia, enfisema ou a inalação de fumaça podem causar acidose respiratória. O mesmo pode ocorrer com qualquer condição que reduza a capacidade de respiração de uma pessoa. A acidose respiratória é geralmente tratada com um ventilador mecânico para facilitar a respiração da vítima. A exalação melhorada aumenta a eliminação de CO_2 e aumenta o pH do sangue. Em muitos casos de asma, o uso de produtos químicos pode também facilitar a respiração abrindo as passagens comprimidas dos brônquios.

Pacientes que sofreram ferimentos traumáticos devem receber imediatamente uma solução intravenosa, para combater os sintomas de choque e ajudar a manter o pH do sangue.

A *acidose metabólica* é causada pela liberação excessiva de ácido láctico e outros produtos ácidos do metabolismo na corrente sangüínea. Estes ácidos entram na corrente sangüínea e reagem com o íon hidrogenocarbonato para produzir H_2CO_3, mudando, assim, a razão entre HCO_3^- e H_2CO_3 para um valor menor. Exercícios pesados, diabetes e jejuns podem produzir acidose metabólica. A reação normal do corpo é aumentar a taxa de respiração para eliminar um pouco do CO_2. Assim, ofegamos intensamente quando corremos montanha acima.

A acidose metabólica pode também ocorrer quando uma pessoa está gravemente queimada. O plasma sangüíneo vaza do sistema circulatório para a área afetada, produzindo edema (inchaço) e reduzindo o volume de sangue. Se a área queimada é grande, essa perda de sangue pode ser suficiente para reduzir o seu fluxo e o fornecimento de oxigênio para todos os tecidos do corpo. A falta de oxigênio, por sua vez, leva os tecidos a produzirem uma quantidade excessiva de ácido láctico, causando acidose metabólica. Para minimizar a redução do pH, a pessoa machucada respira mais fortemente para eliminar o excesso de CO_2. Entretanto, se o volume de sangue cai abaixo dos níveis para os quais o corpo pode compensar, ocorre um ciclo vicioso no qual o fluxo de sangue decresce ainda mais, a pressão do sangue cai, a eliminação de CO_2 diminui e a acidose se torna mais grave. Diz-se que as pessoas nesse estado estão em *choque*. Elas morrerão se não forem tratadas imediatamente.

Os perigos do choque são evitados ou tratados por infusão intravenosa de grandes volumes de uma solução contendo sal que é isotônica com o sangue (tem a mesma pressão osmótica do sangue), geralmente a solução conhecida como *solução de Ringer lactada*. O líquido adicionado aumenta o volume e o fluxo de sangue, o que melhora a distribuição do oxigênio. A razão $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$, então, aumenta em direção à normalidade permitindo, assim, que a pessoa gravemente machucada sobreviva.

A *alcalose respiratória* é o aumento do pH associado à respiração excessiva. A hiperventilação, que pode ser proveniente de ansiedade ou de febre alta, é uma causa comum. O corpo pode controlar o pH do sangue em um indivíduo hiperventilado provocando desmaios, que resultam em uma respiração mais lenta. Uma intervenção que pode evitar o desmaio é fazer com que a pessoa hiperventilada respire dentro de um saco de papel, o que permite que uma grande parte do CO_2 expirado seja inspirado de volta.

A *alcalose metabólica* é o aumento do pH resultante de doença ou de ingestão química. Vomitar repetidamente ou usar diuréticos em excesso podem causar alcalose metabólica. Mais uma vez, o corpo compensa, desta vez pela redução da taxa de respiração.

Exercícios Relacionados: 11.109 e 11.110.

Leitura complementar: J. A. Kraut and N. E. Madias, "Approach to patients with acid-base disorders," *Respiratory Care*, vol. 46, no. 4, April 2001, pp. 392-403.

* Este quadro é uma adaptação de uma contribuição de B.A. Pruitt, M. D., and A. D. Mason, M. D., U. S. Army Institute of Surgical Research.

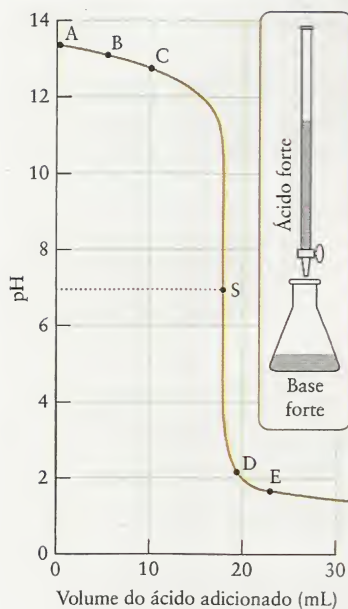



FIGURA 11.4 Variação do pH durante a titulação de uma base forte, 25,00 mL de 0,250 M NaOH(aq), com um ácido forte, 0,340 M HCl(aq). O ponto estequiométrico (S) ocorre em pH = 7. Os outros pontos da curva de pH são explicados no Exemplo 11.4, no texto.

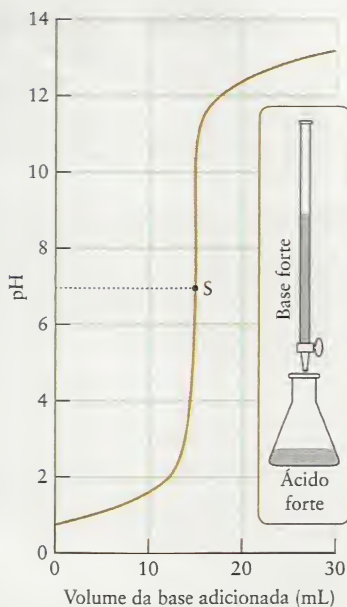



FIGURA 11.5 Variação do pH durante uma titulação típica de um ácido forte (o analito) com uma base (o titulante). O ponto estequiométrico (S) ocorre em pH = 7.

11.4 Titulações Ácido Forte-Base Forte

O gráfico do pH da solução do analito em função do volume do titulante adicionado durante a titulação é chamado de **curva de pH**. A forma da curva de pH na Figura 11.4 é típica de titulações em que um ácido forte é adicionado a uma base forte. Inicialmente, o pH cai lentamente. Então, quando o ponto estequiométrico se aproxima, ocorre um decréscimo repentino do pH, passando pelo valor 7. Neste ponto, um indicador muda de cor ou um titulador automático responde eletronicamente à rápida mudança de pH. As titulações terminam, tipicamente, neste ponto. Entretanto, se continuarmos a titulação, veremos que o pH cai lentamente, na direção do valor do ácido, à medida que a diluição devida à solução original do analito se torna cada vez menos importante.

A Figura 11.5 mostra a curva de pH de uma titulação em que o analito é um ácido forte e o titulante é uma base forte. Essa curva é a imagem no espelho da curva da titulação de uma base forte com um ácido forte.

CAIXA DE FERRAMENTAS 11.1

COMO CALCULAR O pH DURANTE UMA TITULAÇÃO ÁCIDO FORTE-BASE FORTE

BASE CONCEITUAL

Durante a titulação de um ácido forte com uma base forte, o pH é governado pelas espécies mais importantes em solução. Como a base conjugada do ácido forte tem pequeno efeito no pH, este é determinado pela espécie em excesso, o ácido forte ou a base forte.

PROCEDIMENTO

Primeiramente, use a estequiometria da reação para obter a quantidade de ácido ou base em excesso

Etapa 1 Calcule a quantidade de íons H_3O^+ (se o analito é um ácido forte) ou íons OH^- (se o analito é uma base forte) na solução original do analito a partir do produto da molaridade do analito e seu volume (use $n_J = V[J]$, em que J é H_3O^+ ou OH^-).

Etapa 2 Calcule a quantidade de íons OH^- (se o titulante é uma base forte) ou íons H_3O^+ (se o titulante é um ácido forte) no volume de titulante adicionado a partir do produto da molaridade do titulante e seu volume (use $n_J = V[J]$ em que J é OH^- ou H_3O^+).

Etapa 3 Escreva a reação estequiométrica da reação de neutralização e use a estequiometria da reação para encontrar a quantidade dos íons H_3O^+ (ou íons OH^- se o analito é uma base forte) que permanece na solução do analito após a reação de todo o titulante adicionado. Cada mol de íons H_3O^+ reage com 1 mol de íons OH^-, por isto, subtraia o número de mols de H_3O^+ ou íons OH^- que reagiram do número de íons iniciais de H_3O^+ ou OH^-.

Depois, determine a concentração

Etapa 4 Divida a quantidade remanescente de íons H_3O^+ (ou OH^-) pelo volume *total* das soluções combinadas, $V = V_{analito} + V_{titulante}$, para encontrar a molaridade de íons H_3O^+ (ou OH^-) na solução a partir de $[J] = n_J/V$.

Finalmente, calcule o pH.

Etapa 5 Se o ácido estiver em excesso, calcule o logaritmo negativo da molaridade de H_3O^+ para encontrar o pH. Se a base estiver em excesso, encontre o pOH e converta-o em pH usando a relação pH + pOH = pK_w.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 11.4.

EXEMPLO 11.4 Amostra de exercício: Cálculo de pontos da curva de pH de uma titulação ácido forte-base forte

Suponha que estamos titulando uma solução na qual o analito é 25,00 mL de 0,250 M NaOH(aq) e o titulante é 0,340 M HCl(aq). Após a adição de um pequeno volume, 5,00 mL do ácido titulante, podemos esperar que o valor do pH inicial diminua. Calcule o novo pH.

SOLUÇÃO Siga o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 11.1.

Etapa 1 Inicialmente, o pOH do analito é pOH = –log 0,250 = 0,602, logo, o pH da solução é pH = 14,00 – 0,602 = 13,40. Este é o ponto A da Fig. 11.4. A quantidade de íons OH^- inicialmente presente é

De $n_J = V[J]$, $n_{OH^-} = (25{,}00 \times 10^{-3}\ L) \times (0{,}250\ mol{\cdot}L^{-1})$
$= 6{,}25 \times 10^{-3}\ mol = 6{,}25\ mmol$

Etapa 2 A quantidade de íons H_3O^+ fornecida pelo titulante é

De $n_J = V[J]$, $n_{H_3O^+} = (5{,}00 \times 10^{-3}\ L) \times (0{,}340\ mol{\cdot}L^{-1})$
$= 1{,}70 \times 10^{-3}\ mol = 1{,}70\ mmol$

Etapa 3 Como 1 mol NaOH $\simeq$ 1 mol HCl, após a reação de todos os íons H_3O^+ adicionados, a quantidade de OH^- remanescente é

6,25 – 1,70 mmol = 4,55 mmol

Etapa 4 Como o volume total da solução é, agora, 30,00 mL, ou 0,03000 L, a molaridade de OH^- é

De $[J] = \dfrac{n_J}{V}$, $[OH^-] = \dfrac{4{,}55 \times 10^{-3}\ mol}{0{,}03000\ L} = 0{,}152\ mol{\cdot}L^{-1}$

Etapa 5 Portanto, pOH = –log 0,152 = 0,82, logo, pH = 13,18, ponto B na Fig. 11.4.

Note que, como esperado, o pH diminuiu, porém muito pouco. Essa pequena mudança é coerente com a pequena inclinação da curva de pH no começo da titulação.

TESTE 11.5A Qual é o pH de uma solução resultante da adição de mais 5,00 mL de HCl(aq) ao analito?

[*Resposta*: 12,91, ponto C]

TESTE 11.5B Qual é o pH da solução resultante da adição de outros 2,0 mL de HCl(aq) ao analito?

Sabemos que, experimentalmente, o pH muda abruptamente próximo ao ponto estequiométrico. Suponha que atingimos o ponto estequiométrico da titulação descrita no Exemplo 11.4 e então adicionamos mais 1,00 mL de HCl(aq). Para econtrar o valor numérico da mudança de pH, seguimos as etapas da Caixa de Ferramentas 11.1, como no Exemplo 11.4, exceto que agora o ácido está em excesso. Encontraremos que após a adição o pH caiu a 2,1 (ponto D na Fig. 11.4). Este ponto está bem abaixo do pH (igual a 7) do ponto estequiométrico, embora somente 1 mL de excesso de ácido tenha sido adicionado.

Na titulação de um ácido forte com uma base forte ou de uma base forte com um ácido forte, o pH muda lentamente no início, depois muda rapidamente, passando por pH = 7 no ponto estequiométrico, e, então, novamente muda lentamente.

11.5 Titulações Ácido Forte-Base Fraca e Ácido Fraco-Base Forte

Em muitas titulações, uma solução – o analito ou o titulante – contém um ácido ou uma base fraca, e a outra contém uma base ou um ácido forte. Por exemplo, se quiséssemos conhecer a concentração do ácido fórmico, o ácido fraco do veneno da formiga, poderíamos titulá-lo com hidróxido de sódio. Por outro lado, se quiséssemos conhecer a concentração da amônia, uma base fraca, em uma amostra de solo, poderíamos titulá-la com ácido clorídrico, um ácido forte. As Figuras 11.6 e 11.7 mostram as diferentes curvas de pH encontradas experimentalmente para esses dois tipos de solução. A principal característica a ser destacada é que o ponto estequiométrico não ocorre em pH = 7. Além disso, embora o pH mude com rapidez considerável próximo ao ponto estequiométrico, ele não o faz tão abruptamente, como no caso das titulações ácido forte-base forte. Os ácidos fracos não são normalmente titulados com bases fracas porque o ponto final é muito difícil de localizar.

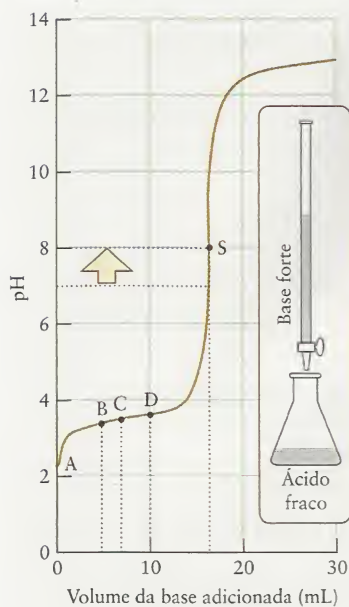



FIGURA 11.6 Curva de pH da titulação de um ácido fraco com uma base forte: 25,00 mL de 0,1 M $CH_3COOH(aq)$ com 0,150 M $NaOH(aq)$. O ponto estequiométrico (S) ocorre em pH > 7 porque o ânion $CH_3CO_2^-$ é uma base. Os demais pontos da curva são explicados no texto.

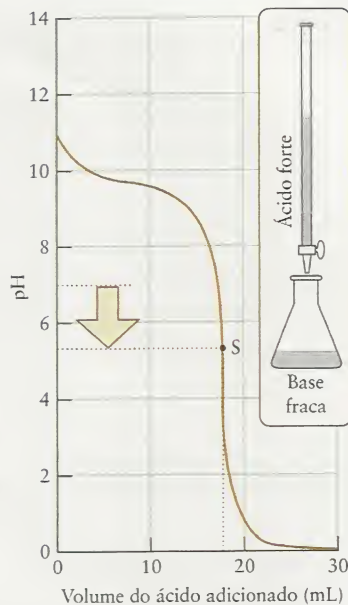
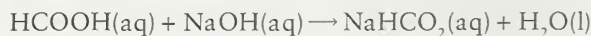
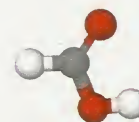
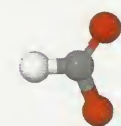



FIGURA 11.7 Curva típica de pH da titulação de uma base fraca com um ácido forte. O ponto estequiométrico (S) ocorre em pH < 7 porque o sal formado na reação de neutralização tem um cátion ácido.

O pH do ponto estequiométrico depende das propriedades do tipo de sal formado na reação de neutralização. No ponto estequiométrico da titulação de ácido fórmico, HCOOH (1), com hidróxido de sódio,

$$HCOOH(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaHCO_2(aq) + H_2O(l)$$

a solução contém formato de sódio, $NaHCO_2$, e água. Como os íons Na^+ praticamente não afetam o pH e o íon formato, HCO_2^- (2), é uma base, em geral a solução é básica, e o pH > 7. O mesmo é verdade para o ponto estequiométrico da titulação de um ácido fraco com uma base forte. No ponto estequiométrico da titulação da amônia em água com ácido clorídrico, o soluto é cloreto de amônio. Como os íons Cl^- não afetam apreciavelmente o pH e NH_4^+ é um ácido, espera-se pH < 7. O mesmo é verdade para o ponto estequiométrico da titulação de qualquer base fraca com um ácido forte.

1 Ácido fórmico, HCOOH

2 Íon formato, HCO_2^-

EXEMPLO 11.5 Estimativa do pH do ponto estequiométrico da titulação de um ácido fraco com uma base forte

Estime o pH do ponto estequiométrico da titulação de 25,00 mL de 0,100 M HCOOH(aq) com 0,150 M NaOH(aq).

ESTRATÉGIA Decida se o sal presente no ponto estequiométrico fornece um íon que age como uma base fraca ou como um ácido fraco. No primeiro caso, espere pH > 7, no segundo, pH < 7. Para calcular o pH do ponto estequiométrico, proceda como nos Exemplos 10.10 ou 10.11, observando que a quantidade de sal no ponto estequiométrico é igual à quantidade inicial de ácido e que o volume é o volume total das soluções de analito e titulante. O K_b de uma base fraca está relacionado ao K_a de seu ácido conjugado por $K_a \times K_b = K_w$; K_a pode ser obtido na Tabela 10.1. Suponha que a autoprotólise da água não tem efeito significativo no pH e verifique essa hipótese.

SOLUÇÃO O sal presente no ponto estequiométrico, o formato de sódio, fornece os íons formato que são básicos, logo, espere pH > 7. Da Tabela 10.1, $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$ para o ácido fórmico e, portanto, $K_b = K_w/K_a = 5,6 \times 10^{-11}$. A quantidade inicial de HCOOH na solução do analito, cujo volume é igual a 25,00 mL ($2,500 \times 10^{-2}$ L), é

$$\text{De } n_J = V[J], \quad n_{HCOOH} = (2,500 \times 10^{-2}\,L) \times (0,100\,mol{\cdot}L^{-1}) = 2,50 \times 10^{-3}\,mol$$

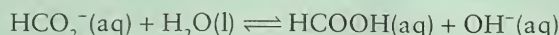
ou 2,50 mmol. A quantidade de HCO_2^- no ponto estequiométrico, portanto, é também 2,50 mmol. A estequiometria da reação requer 1 mol OH^- para 1 mol HCOOH. Assim, precisamos saber qual é o volume de 0,150 M NaOH(aq) que contém 2,50 mmol de íons OH^-:

$$\text{De } V = \frac{n_J}{[J]},\quad V_{\text{NaOH(aq)}} = \frac{2{,}50 \times 10^{-3}\,\text{mol}}{0{,}150\,\text{mol·L}^{-1}} = 16{,}7 \times 10^{-3}\,\text{L}$$

ou 16,7 mL. Portanto, o volume total das soluções combinadas no ponto estequiométrico é (25,00 + 16,7) mL = 41,7 mL. Segue-se que, no ponto estequiométrico,

$$\text{De } [J] = \frac{n_J}{V},\quad [\text{HCO}_2^-] = \frac{2{,}50 \times 10^{-3}\,\text{mol}}{41{,}7 \times 10^{-3}\,\text{L}} = 0{,}0600\,\text{mol·L}^{-1}$$

Agora, podemos calcular o pH da solução seguindo o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 10.2. O equilíbrio a ser considerado é

$$\text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCOOH(aq)} + \text{OH}^-(\text{aq})$$

$$K_b = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_2^-]}$$

A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro, é

		HCO_2^-	HCOOH	OH^-
Etapa 1	Molaridade inicial	0,0600	0	0
Etapa 2	Variação de molaridade	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3	Molaridade de equilíbrio	$0{,}0600 - x$	x	x

Etapa 4 A substituição dos valores da Etapa 3 na expressão de K_b dá

$$\text{De } K_b = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_2^-]},\quad 5{,}6 \times 10^{-11} = \frac{x \times x}{0{,}0600 - x}$$

Se supusermos que x é menor do que 5% de 0,0600, poderemos escrever

$$5{,}6 \times 10^{-11} \approx \frac{x^2}{0{,}0600}$$

e teremos $x \approx 1{,}8 \times 10^{-6}$. De acordo com a etapa 3, a molaridade de OH^- é $1{,}8 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}, que é cerca de 18 vezes maior do que a molaridade dos íons OH^- da autoprotólise da água ($1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}), logo, é razoável ignorar a autoprotólise. Podemos, então, escrever

$$\text{pOH} = -\log(1{,}8 \times 10^{-6}) = 5{,}74$$

e, portanto,

$$\text{De pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w,\quad \text{pH} = 14{,}00 - 5{,}74 = 8{,}26$$

ou cerca de 8,3. Note que no ponto estequiométrico, pH > 7, como era esperado.

TESTE 11.6A Calcule o pH do ponto estequiométrico da titulação de 25,00 mL de 0,010 M HClO(aq) com 0,020 M KOH(aq). Veja a Tabela 10.1 para o K_a.

[*Resposta*: 9,67]

TESTE 11.6B Calcule o pH do ponto estequiométrico da titulação de 25,00 mL de 0,020 M NH_3(aq) com 0,015 M HCl(aq) (para NH_4^+, $K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$).

Agora, considere a forma geral da curva de pH. A mudança lenta no pH em torno da metade do percurso para o ponto estequiométrico indica que a solução age como um tampão nessa região (veja a Seção 11.3). Na metade do percurso da titulação, [HA] = [A^-] e pH = pK_a. Na verdade, uma forma de preparar um tampão ácido é neutralizar com base forte metade da quantidade de ácido fraco presente. O patamar da curva próximo a pH = pK_a ilustra claramente a capacidade de uma solução tampão de estabilizar o pH da solução. Além do mais, agora já sabemos como determinar o pK_a. Tudo que precisamos fazer é construir a curva de pH, durante uma titulação, identificar o pH na metade do caminho para o ponto estequiométrico e registrar o pK_a como sendo igual ao pH desse ponto (Fig. 11.8). Para obter o pK_b de uma base forte, determine pK_a da

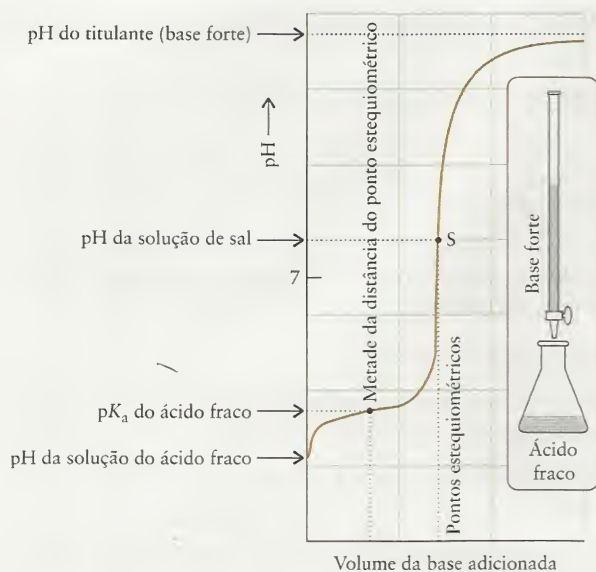



FIGURA 11.8 O pK_a de um ácido pode ser determinado por titulação de um ácido fraco com uma base forte, e localização do pH da solução depois da adição da metade do volume de ácido necessário para atingir o ponto estequiométrico. O pH nesse ponto é igual ao pK_a.

mesma maneira e use $pK_a + pK_b = pK_w$. Os valores encontrados na Tabela 10.1 e 10.2 foram obtidos desse modo.

Já vimos como estimar o pH do analito inicial, em que só o ácido fraco ou a base fraca está presente (ponto A na Figura 11.6, por exemplo), bem como o pH do ponto estequiométrico (ponto S). Entre esses dois pontos estão pontos que correspondem a uma solução mista contendo um pouco de ácido fraco (ou base) e um pouco de sal. Podemos portanto, usar as técnicas descritas na Caixa de Ferramentas 10.2 e os Exemplos 11.1 e 11.6 para explicar o formato da curva.

Bem além do ponto estequiométrico da titulação de um ácido fraco com uma base forte, o pH depende somente da concentração da base forte, que está em excesso. Por exemplo, suponha que adicionamos vários litros de uma base forte de uma enorme bureta. A quantidade de sal produzido na reação de neutralização seria insignificante em relação à concentração da base em excesso. O pH seria o do titulante praticamente puro (a solução original da base).

TABELA 11.2 Sumário de Equilíbrios das Titulações de Ácidos Fracos e Bases Fracas

Ponto da titulação	Espécie principal	Equilíbrio de transferência de próton	Caixa de Ferramentas relacionada
1 Ácido fraco HA titulado com base forte			
inicial	HA	$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$	10.1
região tampão	HA, A^-	$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$	11.2
ponto estequiométrico	A^-	$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$	10.2
(*Nota: Esta é uma solução de um sal com ânion básico.*)			
2a Base fraca eletricamente neutra, B, titulada com ácido forte			
inicial	B	$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq)$	10.2
região tampão	B, HB^+	$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq)$	11.2
ponto estequiométrico	HB^+	$HB^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(aq)$	10.1
(*Nota: Esta é uma solução de um sal com ânion ácido.*)			
2b Ânion base fraca A^- titulado com ácido forte			
inicial	A^-	$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$	10.2
região tampão	A^-, HA	$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$	11.2
ponto estequiométrico	HA	$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$	10.1
(*Nota: Esta é uma solução de um ácido fraco.*)			

CAIXA DE FERRAMENTAS 11.2

COMO CALCULAR O pH DURANTE A TITULAÇÃO DE UM ÁCIDO OU BASE FRACOS

BASE CONCEITUAL

O pH é governado pela espécie mais importante presente em solução. Com a adição de uma base forte a uma solução de um ácido fraco, forma-se um sal da base conjugada do ácido fraco. Esse sal afeta o pH e deve ser levado em conta, como nas soluções tampão. A Tabela 11.2 mostra as regiões encontradas durante uma titulação e o equilíbrio principal a levar em conta em cada região.

PROCEDIMENTO

O procedimento é semelhante ao da Caixa de Ferramentas 11.1, exceto por uma etapa adicional, necessária para calcular o pH do equilíbrio de transferência de próton.

Use a estequiometria da reação para obter a quantidade de ácido ou base em excesso

Etapa 1 Calcule a quantidade de ácido fraco ou base fraca na solução original do analito (use $n_J = V_{analito}[J]$).

Etapa 2 Calcule a quantidade de íons OH^- (ou H_3O^+ se o titulante é um ácido) no volume de titulante adicionado (use $n_J = V_{titulante}[J]$).

Etapa 3 Escreva a equação química da reação entre o ácido e a base e use a estequiometria da reação para calcular as seguintes quantidades:

- ***Ácido fraco com uma base forte*: a quantidade de base conjugada formada na reação de neutralização e a quantidade de ácido fraco que permanece.**
- ***Base fraca com um ácido forte*: a quantidade de ácido conjugado formado na reação de neutralização e a quantidade de base fraca que permanece.**

Determine a concentração

Etapa 4 Encontre as molaridades do ácido conjugado e da base em solução (use $[J] = n_J/V$, em que V é o volume total da solução, $V = V_{analito} + V_{titulante}$).

Determine o pH

Etapa 5 Use uma tabela de equilíbrio para encontrar a concentração de H_3O^+ em um ácido fraco ou a concentração de OH^- em uma base fraca. Alternativamente, se as concentrações de ácido conjugado e base calculadas na etapa 4 são grandes em relação à concentração de íons hidrônio, use-as na expressão de K_a ou a equação de Henderson-Hasselbalch para determinar o pH. Em cada caso, se o pH for menor do que 6 ou maior do que 8, imagine que a autoprotólise da água não afeta significativamente o pH. Se necessário, converta Ka em K_b usando $K_w = K_a \times K_b$.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 11.6.

EXEMPLO 11.6 Amostra de exercício: Cálculo do pH antes do ponto estequiométrico na titulação de um ácido fraco com uma base forte

Calcule o pH da solução obtida pela adição de 5,00 mL de 0,150 M NaOH(aq) a 25,00 mL de 0,100 M HCOOH(aq). Use $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$ para HCOOH.

SOLUÇÃO Como íons OH^- foram adicionados, espere pH ligeiramente maior do que o do ácido puro. Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.2. O uso do procedimento da Caixa de Ferramentas 10.1 mostra que o pH do analito é inicialmente

De $[H_3O^+] = (K_a[HA])^{1/2}$ e $pH = -\log [H_3O^+]$,

$$pH = -\log (1,8 \times 10^{-4} \times 0,100)^{1/2} = 2,4$$

Espere um pH superior a 2,4 após a adição de base.

Etapa 1 Encontre a quantidade inicial de HCOOH a partir de $n_J = V[J]$.

$$n_{HCOOH} = (25,00 \times 10^{-3}\,L) \times (0,100\,mol{\cdot}L^{-1}) = 2,50 \times 10^{-3}\,mol$$

Etapa 2 Encontre aquantidade de OH^- adicionado a partir de $n_J = V[J]$.

$$n_{OH^-} = (5,00 \times 10^{-3}\,L) \times (0,150\,mol{\cdot}L^{-1}) = 7,50 \times 10^{-4}\,mol$$

Etapa 3 Escreva a equação química

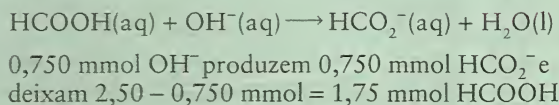
$$HCOOH(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow HCO_2^-(aq) + H_2O(l)$$

Etapa 4 Determine as quantidades de HCOOH e HCO_2^- a partir de 1 mol $OH^- \simeq$ 1 mol HCOOH e 1 mol $OH^- \simeq$ 1 mol HCO_2^-

0,750 mmol OH^- produzem 0,750 mmol HCO_2^- e deixam 2,50 – 0,750 mmol = 1,75 mmol HCOOH

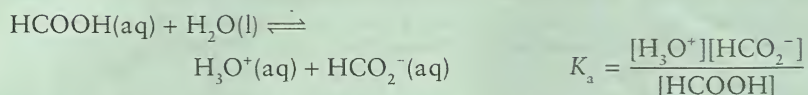
Etapa 5 Encontre o volume total da solução a partir de $V = V_{analito} + V_{titulante}$

$$V = (25,00 + 5,00)\,mL = 30,00\,mL$$

Etapa 6 Encontre as molaridades do ácido e da base conjugada a partir de $[J] = \frac{n_J}{V}$.

$$[HCOOH] = \frac{1,75 \times 10^{-3}\,mol}{30,00 \times 10^{-3}\,L} = 0,0583\,mol{\cdot}L^{-1}$$

$$[HCO_2^-] = \frac{7,50 \times 10^{-4}\,mol}{30,00 \times 10^{-3}\,L} = 0,0250\,mol{\cdot}L^{-1}$$

Etapa 7 O equilíbrio de transferência de próton para HCOOH em água é

$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_2^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][HCO_2^-]}{[HCOOH]}$$

Segundo a Tabela 10.1, o pK_a do ácido fórmico é 3,75. Imaginando que não houve mudança apreciável das concentrações do ácido e da base devido à desprotonação do HCOOH, pode-se escrever

$$pH = pK_a + \log\frac{[HCO_2^-]}{[HCOOH]} \approx 3,75 + \log\frac{0,0250}{0,0583} = 3,38$$

Este pH corresponde a $[H_3O^+] = 4,2 \times 10^{-4}$, o ponto B da Figura 11.6, e, como se esperaria, a contribuição da autoprotólise é desprezível. Como predito, o pH da solução mista (3,4) é maior do que o do ácido original (2,4).

TESTE 11.7A Calcule o pH da solução após a adição de mais 5,00 mL de 0,150 M NaOH(aq).
[*Resposta*: 3,93, ponto D]

TESTE 11.7B Calcule o pH da solução após a adição de outros 5,00 mL de 0,150 M NaOH(aq).

A Figura 11.8 resume as mudanças no pH da solução durante a titulação de um ácido fraco por uma base forte. Na metade do percurso para o ponto estequiométrico, o pH é igual ao pK_a do ácido. O pH é maior do que 7 no ponto estequiométrico da titulação de um ácido fraco por uma base forte. O pH é menor do que 7 no ponto estequiométrico da titulação de uma base fraca por um ácido forte.

11.6 Indicadores Ácido-Base

Um método simples, confiável e rápido de determinação do pH de uma solução e de acompanhamento de uma titulação é usar um medidor de pH, que utiliza um eletrodo especial para medir a concentração de H_3O^+. Um titulador automático monitora, continuamente, o pH da solução de analito. Ele detecta o ponto estequiométrico respondendo à mudança rápida característica do pH (Fig. 11.9). Outra técnica comum é detectar o ponto estequiométrico usando um indicador. Um **indicador ácido-base** é um corante, solúvel em água, cuja cor depende do pH. A mudança rápida de pH que ocorre no ponto estequiométrico de uma titulação é, portanto, sinalizada por uma mudança instantânea da cor do corante em resposta ao pH.

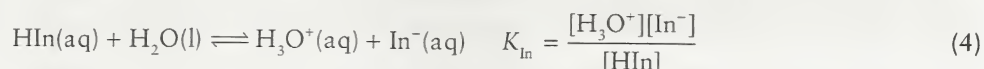
A operação deste eletrodo é explicada na Seção 12.10.

FIGURA 11.9 Titulador automático disponível comercialmente. O ponto estequiométrico da titulação é detectado pela mudança rápida do pH que ocorre em sua vizinhança. O pH é monitorado eletronicamente. À medida que a reação ocorre, a mudança de pH pode ser ilustrada graficamente, como mostra a tela do monitor.

FIGURA 11.10 O ponto estequiométrico de uma titulação ácido-base pode ser detectado pela mudança de cor de um indicador. Aqui, vemos as cores de soluções que contêm algumas gotas de fenolftaleína em (da esquerda para a direita) pH 7,0; 8,5; 9,4 (seu ponto final); 9,8 e 12,0. No ponto final, as concentrações das formas ácido conjugado e base do indicador são iguais.

Um indicador ácido-base muda de cor com o pH porque ele é um ácido fraco que tem uma cor na forma de ácido (HIn, em que In significa indicador) e outra na forma de base conjugada (In^-). A mudança de cor acontece porque o próton muda a estrutura da molécula HIn e faz com que a absorção de luz seja diferente na forma HIn e na forma In^-. Quando a concentração de HIn é muito maior do que a de In^-, a solução tem a cor da forma ácida do indicador. Quando a concentração de In^- é muito maior do que a de HIn, a solução tem a cor da forma básica do indicador.

Como é um ácido fraco, o indicador participa de um equilíbrio de transferência de próton:

$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + In^-(aq) \qquad K_{In} = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \tag{4}$$

O **ponto final** da titulação ocorre quando as concentrações das formas ácida e básica do indicador são iguais: $[HIn] = [In^-]$. Quando substituímos essa igualdade na expressão de K_{In}, vemos que, no ponto final, $[H_3O^+] = K_{In}$. Isto é, a mudança de cor ocorre quando

$$pH = pK_{In} \tag{5}^*$$

A cor começa a mudar perceptivelmente em torno de 1 unidade de pH antes do pK_{In} e está efetivamente completa em torno de 1 unidade de pH após o pK_{In}. A Tabela 11.3 fornece os valores de pK_{In} de alguns indicadores comuns.

Um indicador comum é a fenolftaleína (Fig. 11.10). A forma do ácido desta molécula orgânica (3) é incolor e a forma da base conjugada (4) é cor-de-rosa. A estrutura da forma básica da fenolftaleína permite que os elétrons se delocalizem pelos três anéis semelhantes ao benzeno e o aumento de delocalização é, em parte, a causa da mudança de cor. O pK_{In} da fenolftaleína é 9,4, logo, o ponto final acontece em uma solução fracamente básica. A mudança de cor, de incolor para rosa, é perceptível em pH = 8,2 e é completa em pH = 10. O tornassol, outro indicador bem-conhecido, tem pK_{In} = 6,5. Ele é vermelho em pH < 5 e azul em pH > 8.

TABELA 11.3 Mudanças de Cor dos Indicadores

Indicador	Cor da forma ácida	Faixa de pH da mudança de cor	pK_{In}	Cor da forma básica
azul de timol	vermelho	1,2 até 2,8	1,7	amarelo
alaranjado de metila	vermelho	3,2 até 4,4	3,4	amarelo
azul de bromofenol	amarelo	3,0 até 4,6	3,9	azul
verde de bromocresol	amarelo	3,8 até 5,4	4,7	azul
vermelho de metila	vermelho	4,8 até 6,0	5,0	amarelo
tornassol	vermelho	5,0 até 8,0	6,5	azul
azul de bromotimol	amarelo	6,0 até 7,6	7,1	azul
vermelho de fenol	amarelo	6,6 até 8,0	7,9	vermelho
azul de timol	amarelo	8,0 até 9,6	8,9	azul
fenolftaleína	incolor	8,2 até 10,0	9,4	rosa
amarelo de alizarina R	amarelo	10,1 até 12,0	11,2	vermelho
alizarina	vermelho	11,0 até 12,4	11,7	violeta

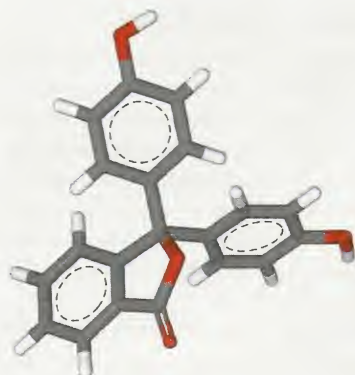
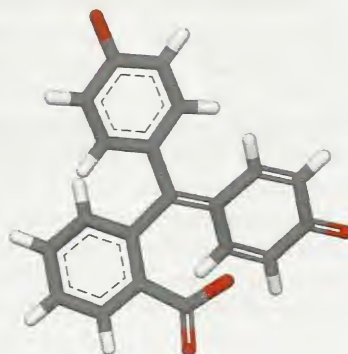
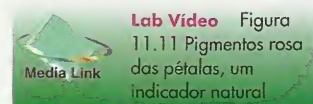
*As cores das formas ácidas e básicas, mostradas à direita, são apenas uma representação simbólica das cores verdadeiras.

3 Fenolftaleína
(Forma ácida, incolor)

4 Fenolftaleína
(Forma básica, rosa)

FIGURA 11.11 A cor destas hortênsias depende da acidez do solo no qual elas se desenvolvem. O solo ácido produz flores azuis, o solo alcalino produz flores rosas.

Lab Vídeo Figura 11.11 Pigmentos rosa das pétalas, um indicador natural

Existem muitos indicadores na natureza. Por exemplo, o mesmo composto é responsável pela cor vermelha das papoulas e azul das centáureas azuis: o pH da seiva é diferente nas duas plantas. A cor das hortênsias também depende da acidez da seiva e pode ser controlada modificando-se a acidez do solo (Fig. 11.11).

É importante selecionar um indicador com um ponto final próximo do ponto estequiométrico da titulação de interesse (Fig. 11.12). Na prática, o pK_{In} do indicador deve estar no intervalo de cerca de ±1 unidade de pH do ponto estequiométrico da titulação:

$$pK_{In} \approx \text{pH (ponto estequiométrico)} \pm 1$$

A fenolftaleína pode ser usada em titulações com um ponto estequiométrico próximo a pH = 9, como a titulação de um ácido fraco com uma base forte. O alaranjado de metila muda de cor entre pH = 3,2 e pH = 4,4 e pode ser usado na titulação de uma base fraca com um ácido forte. Idealmente, indicadores para titulações de ácido forte e base forte devem ter pontos finais próximos a pH 7. Entretanto, em titulações de ácido forte e base forte, o pH muda rapidamente em várias unidades de pH, e até mesmo a fenolftaleína pode ser usada. A Tabela 11.3 inclui as faixas de pH em que os vários indicadores podem ser usados.

Os indicadores ácido-base são ácidos fracos que mudam de cor próximo a pH = pK_{In}. O indicador escolhido deve ter seu ponto final próximo ao ponto estequiométrico da titulação.

Ácido forte, base forte
Ácido fraco, base forte
Ácido forte, base fraca
Fenolfteína
Tornassol
Alaranjado de metila
pH
14
12
10
8
6
4
2
0
Pontos estequiométricos
Volume do ácido ou da base adicionados

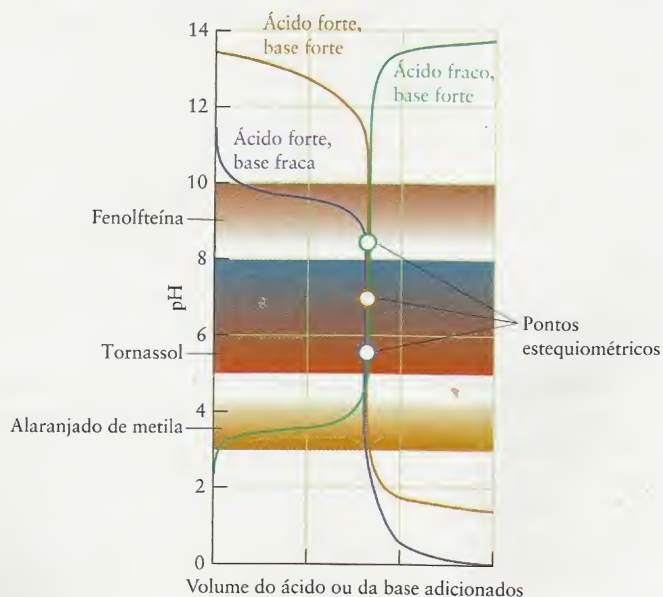
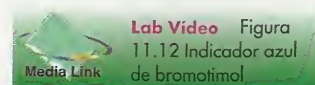
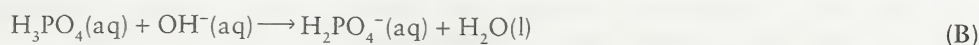



FIGURA 11.12 Idealmente, um indicador deveria ter uma mudança de cor abrupta próximo ao ponto estequiométrico da titulação, em pH = 7 para uma titulação ácido forte-base forte. Entretanto, a mudança no pH é tão abrupta que fenolftaleína pode ser usada. A fenolftaleína também pode ser usada para detectar o ponto estequiométrico de uma titulação ácido fraco-base forte, mas o alaranjado de metila não pode. Entretanto, a mudança de cor do alaranjado de metila pode ser usada para uma titulação base fraca-ácido forte. A fenolfteleína não pode, porque a mudança de cor ocorre bastante longe do ponto estequiométrico.

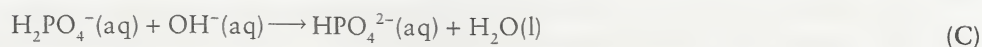
Lab Vídeo Figura 11.12 Indicador azul de bromotimol

11.7 Estequiometria das Titulações de Ácidos Polipróticos

Como vimos na Seção 10.16, as soluções de ácidos polipróticos contêm uma variedade de espécies que podem afetar o pH. Uma solução de ácido fosfórico, por exemplo, contém H_3PO_4 e os íons $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}, além de íons hidrônio. Como muitos sistemas biológicos usam ácidos polipróticos e seus ânions para controlar o pH, temos de nos familiarizar com as curvas de pH das titulações polipróticas e de ser capazes de determinar o pH durante essas titulações. A titulação de um ácido poliprótico é muito semelhante a de um ácido monoprótico, exceto que existem tantos pontos estequiométricos quanto o número de átomos de hidrogênio ácidos. Precisamos portanto, ter em mente, as principais espécies em solução em cada etapa, como vimos nas Seções 10.16 e 10.17 e nas Figs. 10.18 e 10.19.

Suponha que estamos titulando o ácido triprótico H_3PO_4 com uma solução de NaOH. A Figura 11.13 mostra a curva de pH determinada experimentalmente. Note que existem três pontos estequiométricos (B, D e F) e três regiões-tampão (A, C e E). Nos cálculos do pH destes sistemas, admitimos que, à medida que adicionamos a solução do hidróxido, o NaOH inicialmente reage completamente com o ácido para formar a base conjugada diprótica $H_2PO_4^-$.

$$H_3PO_4(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \qquad \text{(B)}$$

Quando todo o ácido H_3PO_4 tiver perdido seu primeiro próton ácido, o sistema estará em B e as espécies principais em solução serão a base conjugada diprótica e o íon sódio—temos uma solução de $NaH_2PO_4(aq)$. O ponto B é o primeiro ponto estequiométrico e, para atingi-lo, precisamos fornecer 1 mol de NaOH para cada mol de H_3PO_4.

Se continuarmos a adicionar base, ela reagirá com o íon di-hidrogenofosfato para formar sua base conjugada, HPO_4^{2-}:

$$H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \qquad \text{(C)}$$

Uma quantidade suficiente de base nos levará ao segundo ponto estequiométrico, D. As espécies primárias em solução são o ânion monoprótico, HPO_4^{2-}, e o íon sódio, que formam uma solução de $Na_2HPO_4(aq)$. Para atingir o segundo ponto estequiométrico, foi necessário usar um segundo mol de NaOH para cada mol de H_3PO_4 originalmente presente. Até agora foi adicionado um total de 2 mols de NaOH para cada mol de H_3PO_4 presente.

A adição de mais base levará HPO_4^{2-} à reação com o ânion mono-hidrogenofosfato para produzir o íon fosfato, PO_4^{3-}:

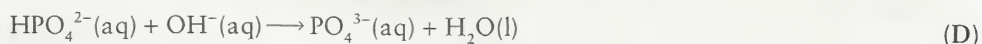
$$HPO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow PO_4^{3-}(aq) + H_2O(l) \qquad \text{(D)}$$

Quando essa reação estiver completa, as espécies em solução serão o íon fosfato e o íon sódio, que formam uma solução de $Na_3PO_4(aq)$. Para atingir esse ponto estequiométrico (F no gráfico), foi necessário usar mais um mol de OH^- para cada mol de H_3PO_4. Neste ponto, um total

FIGURA 11.13 Variação do pH da solução do analito durante a titulação de um ácido triprótico (ácido fosfórico) e principais espécies presentes na solução nos primeiros dois pontos estequiométricos (B e D) e nos pontos em que metade do titulante necessário para atingir um ponto estequiométrico foi adicionado (A, C e E). Compare este diagrama com a Fig. 10.19. Os pontos SP1, SP2 e SP3 correspondem aos volumes de base necessários para atingir os três pontos estequiométricos. Os pontos A a F são explicados no texto.

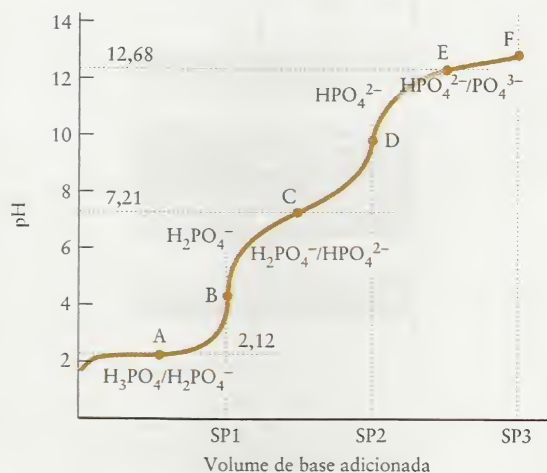
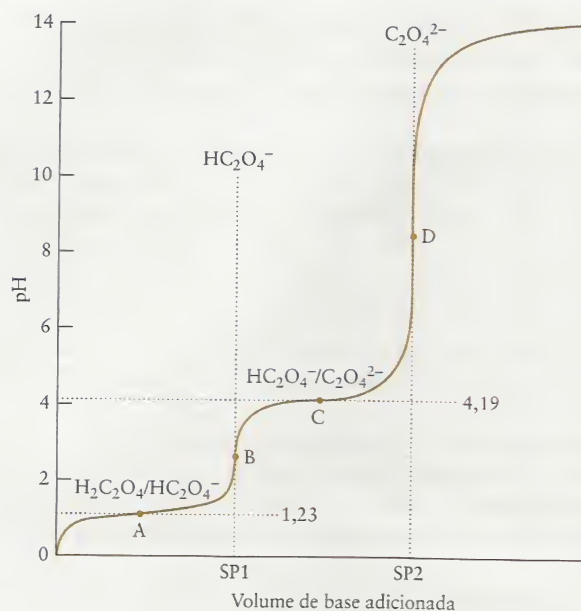



FIGURA 11.14 Variação do pH da solução do analito durante a titulação de um ácido diprótico (ácido oxálico) e principais espécies presentes na solução nos dois pontos estequiométricos (B e D) e nos pontos em que metade do titulante necessário para atingir um ponto estequiométrico foi adicionado (A e C). Compare este diagrama com a Fig. 10.18. Os pontos SP1 e SP2 correspondem aos volumes de base necessários para atingir os dois pontos estequiométricos.

de 3 mols de OH^- foram adicionados para cada mol de H_3PO_4. Note que o terceiro ponto estequiométrico (ponto F) não é tão claro, principalmente porque K_{a3} é comparável a K_w. Em conseqüência, ele não é utilizado para titulações.

A Figura 11.14 mostra a curva de titulação de um ácido diprótico, como, por exemplo, o ácido oxálico, $H_2C_2O_4$. Existem dois pontos estequiométricos (B e D) e duas regiões-tampão (A e C). As espécies mais importantes na solução em cada ponto estão indicadas. Note que é preciso usar duas vezes mais base para atingir o segundo ponto estequiométrico do que para atingir o primeiro.

TESTE 11.8A Que volume de 0,010 M NaOH(aq) é necessário para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico e (b) o segundo ponto estequiométrico na titulação de 25,00 mL de 0,010 M H_2SO_3(aq)?

[*Resposta*: (a) 25 mL; (b) 50 mL]

TESTE 11.8B Que volume de 0,020 M NaOH(aq) é necessário para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico; e (c) o terceiro ponto estequiométrico na titulação de 30,00 mL de 0,010 M H_3PO_4(aq)?

Podemos prever o pH de qualquer ponto na titulação de um ácido poliprótico com uma base forte usando a estequiometria da reação para identificar o estágio da titulação atingido. Depois, temos de identificar as principais espécies de soluto presentes naquele ponto e o equilíbrio de transferência de prótons que determina o pH.

O cálculo do pH de uma solução de um ácido poliprótico durante uma titulação está ilustrado no *site* deste livro.

Suponha, por exemplo, que titulamos H_3PO_4(aq) com NaOH(aq). Imagine que até o primeiro ponto estequiométrico cada íon OH^- da base reage com uma molécula H_3PO_4 até que todas elas sejam consumidas (Eq. B). Nesta parte da titulação, a solução contém H_3PO_4 e $H_2PO_4^-$, com a quantidade deste último e o volume da solução crescendo à medida que NaOH(aq) é adicionado. No primeiro ponto estequiométrico, a solução contém um sal de $H_2PO_4^-$ com seu pH característico.

Entre o primeiro e o segundo pontos estequiométricos, o ânion $H_2PO_4^-$ reage com mais base (Eq. C). Nesta região, a solução contém os íons $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} com o pH característico dessa mistura. No segundo ponto estequiométrico, a solução contém uma quantidade estequiométrica de HPO_4^{2-}, em um volume maior, e o pH é dado por sua reação com H_2O. Entre o segundo e o terceiro ponto estequiométricos a reação de neutralização é dada pela Eq. D. O pH da solução é o da mistura dos íons HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} até que o terceiro ponto estequiométrico seja atingido. Neste ponto, está presente a quantidade estequiométrica de PO_4^{3-}. Além deste ponto, o pH aumenta com a adição de excesso de NaOH(aq).

TESTE 11.9A Uma amostra de 25,0 mL de 0,200 M H_3PO_4(aq) foi titulada com 0,100 M NaOH(aq). Identifique as espécies principais e o equilíbrio principal de transferência de prótons em solução após a adição dos seguintes volumes de solução de NaOH: (a) 70,00 mL; (b) 100,00 mL.

[*Resposta*: (a) entre o primeiro e o segundo pontos estequiométricos, Na^+ da base, $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}; $H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$; (b) no segundo ponto estequiométrico, Na_2HPO_4; $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$ e $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO^-{}_4(aq) + OH^-(aq)$.]

TESTE 11.9B Uma amostra de 20,0 mL de 0,100 M H_2S(aq) foi titulada com 0,300 M NaOH(aq). Identifique as espécies principais e o equilíbrio principal de transferência de prótons em solução após a adição dos seguintes volumes de solução de NaOH: (a) 5,00 mL; (b) 13,4 mL.

A titulação de um ácido poliprótico tem um ponto estequiométrico correspondente à remoção de cada átomo de hidrogênio ácido. O pH de uma solução de ácido poliprótico que está sendo titulada é estimado examinando-se as espécies principais em solução e o equilíbrio de transferência de prótons que determina o pH.

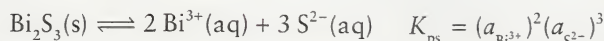
EQUILÍBRIOS DE SOLUBILIDADE

Até aqui, focalizamos apenas os equilíbrios que envolvem transferência de prótons em água. Vamos, agora, aplicar os mesmos princípios ao equilíbrio que existe entre um sal sólido e seus íons dissolvidos em uma solução saturada. Podemos usar a constante de equilíbrio da dissolução de uma substância para predizer a solubilidade de um sal e controlar a formação de precipitado. Esses métodos são usados em laboratório para separar e analisar misturas de sais. Eles também têm importantes aplicações práticas no tratamento do esgoto sanitário, na extração de minerais da água do mar, na formação e perda de ossos e dentes, e no ciclo global do carbono.

11.8 Produto de Solubilidade

A constante do equilíbrio entre um sólido e seus íons dissolvidos é chamada de **produto de solubilidade**, K_{ps}, do soluto. Por exemplo, o produto de solubilidade do sulfato de bismuto, Bi_2S_3, é definido como

K_{ps} é também chamado de constante do produto de solubilidade ou, simplesmente, constante de solubilidade.

$$Bi_2S_3(s) \rightleftharpoons 2\,Bi^{3+}(aq) + 3\,S^{2-}(aq) \qquad K_{ps} = (a_{Bi^{3+}})^2(a_{S^{2-}})^3$$

Como as concentrações dos íons em uma solução de um sal pouco solúvel são pequenas, podemos aproximar K_{ps} para

$$K_{ps} = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3$$

Bi_2S_3 sólido não aparece na expressão de K_{ps} porque ele é um sólido puro e sua atividade é 1 (Seção 9.2). Um produto de solubilidade é usado da mesma maneira que qualquer outra constante de equilíbrio. Entretanto, como interações íon-íon em eletrólitos concentrados podem complicar sua interpretação, o produto de solubilidade é geralmente aplicado apenas a sais pouco solúveis. Outra complicação que surge quando lidamos com compostos quase insolúveis é que a dissociação de íons raramente é completa. Uma solução saturada de PbI_2, por exemplo, contém concentrações apreciáveis de agregados de íons PbI^+ e PbI_2. Na melhor das hipóteses, os cálculos quantitativos descritos a seguir são apenas estimativas.

Uma das maneiras mais fáceis de determinar K_{ps} é medir a **solubilidade molar** do composto, isto é, a concentração molar do composto em uma solução saturada, porém existem métodos mais avançados e mais exatos. A Tabela 11.4 fornece alguns valores experimentais. Nos cálculos seguintes, usamos s para simbolizar o valor numérico da solubilidade molar expressa em mols por litro. Assim, se a solubilidade molar de um composto é $6{,}5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}, escrevemos $s = 6{,}5 \times 10^{-5}$.

Um desses métodos é eletroquímico, como descrito na Seção 12.8.

O produto de solubilidade é a constante do equilíbrio entre um sal não-dissolvido e seus íons em uma solução saturada.

TABELA 11.4 Produtos de Solubilidade, em 25°C

Composto	Fórmula	K_{ps}
alumínio, hidróxido de	$Al(OH)_3$	$1{,}0 \times 10^{-33}$
antimônio, sulfeto de	Sb_2S_3	$1{,}7 \times 10^{-93}$
bário		
carbonato	$BaCO_3$	$8{,}1 \times 10^{-9}$
fluoreto	BaF_2	$1{,}7 \times 10^{-6}$
sulfato	$BaSO_4$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
bismuto, sulfeto de	Bi_2S_3	$1{,}0 \times 10^{-97}$
cálcio		
carbonato	$CaCO_3$	$8{,}7 \times 10^{-9}$
fluoreto	CaF_2	$4{,}0 \times 10^{-11}$
hidróxido	$Ca(OH)_2$	$5{,}5 \times 10^{-6}$
sulfato	$CaSO_4$	$2{,}4 \times 10^{-5}$
chumbo(II)		
brometo	$PbBr_2$	$7{,}9 \times 10^{-5}$
cloreto	$PbCl_2$	$1{,}6 \times 10^{-5}$
fluoreto	PbF_2	$3{,}7 \times 10^{-8}$
iodato	$Pb(IO_3)_2$	$2{,}6 \times 10^{-13}$
iodeto	PbI_2	$1{,}4 \times 10^{-8}$
sulfato	$PbSO_4$	$1{,}6 \times 10^{-8}$
sulfeto	PbS	$8{,}8 \times 10^{-29}$
cobre(I)		
brometo	$CuBr$	$4{,}2 \times 10^{-8}$
cloreto	$CuCl$	$1{,}0 \times 10^{-6}$
iodeto	CuI	$5{,}1 \times 10^{-12}$
sulfeto	Cu_2S	$2{,}0 \times 10^{-47}$
cobre(II)		
iodato	$Cu(IO_3)_2$	$1{,}4 \times 10^{-7}$
oxalato	CuC_2O_4	$2{,}9 \times 10^{-8}$
sulfeto	CuS	$1{,}3 \times 10^{-36}$
crômio(III), iodato de	$Cr(IO_3)_3$	$5{,}0 \times 10^{-6}$
ferro(II)		
hidróxido	$Fe(OH)_2$	$1{,}6 \times 10^{-14}$
sulfeto	FeS	$6{,}3 \times 10^{-18}$
ferro(III), hidróxido de	$Fe(OH)_3$	$2{,}0 \times 10^{-39}$
magnésio		
carbonato	$MgCO_3$	$1{,}0 \times 10^{-5}$
fluoreto	MgF_2	$6{,}4 \times 10^{-9}$
fosfato de amônio e	$MgNH_4PO_4$	$2{,}5 \times 10^{-13}$
hidróxido	$Mg(OH)_2$	$1{,}1 \times 10^{-11}$
mercúrio(I)		
cloreto	Hg_2Cl_2	$2{,}6 \times 10^{-18}$
iodeto	Hg_2I_2	$1{,}2 \times 10^{-28}$
mercúrio(II),		
sulfeto de, preto	HgS	$1{,}6 \times 10^{-52}$
sulfeto de, vermelho	HgS	$1{,}4 \times 10^{-53}$
níquel(II), hidróxido de	$Ni(OH)_2$	$6{,}5 \times 10^{-18}$
prata		
brometo	$AgBr$	$7{,}7 \times 10^{-13}$
carbonato	Ag_2CO_3	$6{,}2 \times 10^{-12}$
cloreto	$AgCl$	$1{,}6 \times 10^{-10}$
hidróxido	$AgOH$	$1{,}5 \times 10^{-8}$
iodeto	AgI	8×10^{-17}
sulfeto	Ag_2S	$6{,}3 \times 10^{-51}$
zinco		
hidróxido	$Zn(OH)_2$	$2{,}0 \times 10^{-17}$
sulfeto	ZnS	$1{,}6 \times 10^{-24}$

EXEMPLO 11.7 Determinação do produto de solubilidade

A solubilidade molar do cromato de prata, Ag_2CrO_4, é $6{,}5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Determine o valor de K_{ps}.

ESTRATÉGIA É preciso escrever, primeiro, a equação química do equilíbrio e a expressão do produto de solubilidade. Para avaliar K_{ps}, temos de conhecer as molaridades de cada tipo de íon formado pelo sal. Podemos determiná-las a partir da solubilidade molar, a equação química do equilíbrio e as relações estequiométricas entre as espécies. Considera-se completa a dissociação.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Escreva a equação química. $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

Etapa 2 Escreva a expressão do produto de solubilidade. $K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$

Etapa 3 A partir de 2 mol $Ag^+ \simeq$ 1 mol Ag_2CrO_4, $[Ag^+] = 2s = 2 \times (6{,}5 \times 10^{-5})$

Etapa 4 A partir de 1 mol $CrO_4^{2-} \simeq$ 1 mol Ag_2CrO_4, $[CrO_4^{2-}] = s = 6{,}5 \times 10^{-5}$

Etapa 5 $K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2s)^2(s) = 4s^3$. $K_{ps} = 4 \times (6{,}5 \times 10^{-5})^3 = 1{,}1 \times 10^{-12}$

TESTE 11.10A A solubilidade molar do iodato de chumbo(II), $Pb(IO_3)_2$, em 25°C, é $4{,}0 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Qual é o valor de K_{ps} do iodato de chumbo(II)?

[*Resposta*: $2{,}6 \times 10^{-13}$]

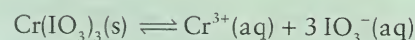
TESTE 11.10B A solubilidade molar do brometo de prata, AgBr, em 25°C, é $8{,}8 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}. Qual é o valor de K_{ps} do brometo de prata?

EXEMPLO 11.8 Estimativa da solubilidade molar a partir do produto de solubilidade

De acordo com a Tabela 11.4, $K_{ps} = 5{,}0 \times 10^{-6}$ para o iodato de crômio(III) em água. Estime a solubilidade molar do composto.

ESTRATÉGIA Como sempre, começamos escrevendo a equação química do equilíbrio de solubilidade e a expressão de K_{ps}. A solubilidade molar é a concentração molar de fórmulas unitárias na solução saturada. Como cada fórmula unitária produz um número conhecido de cátions e ânions em solução, podemos expressar as concentrações molares dos cátions e ânions em termos de s. Então, expressamos K_{ps} em termos de s e resolvemos para s. Considere completa a dissociação.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Escreva a equação química. $Cr(IO_3)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3\,IO_3^-(aq)$

Etapa 2 Escreva a expressão do produto de solubilidade. $K_{ps} = [Cr^{3+}][IO_3^-]^3$

Etapa 3 A partir de 1 mol $Cr^{3+} \simeq$ 1 mol $Cr(IO_3)_3$ $[Cr^{3+}] = s$

Etapa 4 A partir de 3 mol $IO_3^- \simeq$ 1 mol $Cr(IO_3)_3$ $[IO_3^-] = 3s$

Etapa 5 Escreva a expressão de K_{ps} em termos de s. $K_{ps} = [Cr^{3+}][IO_3^-]^3 = s \times (3s)^3 = 27s^4$

Etapa 6 A partir de $s = \left(\frac{1}{27}K_{ps}\right)^{1/4}$, $s = \left\{\frac{1}{27} \times (5{,}0 \times 10^{-6})\right\}^{1/4} = 0{,}021$

(Um modo de obter a raiz quártica é obter a raiz quadrada duas vezes em sucessão.)
A solubilidade molar de $Cr(IO_3)_3$ é, portanto, 0,021 mol·L^{-1}.

TESTE 11.11A O produto de solubilidade do sulfato de prata, Ag_2SO_4, é $1{,}4 \times 10^{-5}$. Estime a solubilidade molar do sal.

[*Resposta*: $1{,}5 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}]

TESTE 11.11B O produto de solubilidade do fluoreto de chumbo(II), PbF_2, é $3{,}7 \times 10^{-8}$. Estime a solubilidade molar do sal.

11.9 Efeito do Íon Comum

Às vezes, temos de precipitar um íon de um sal pouco solúvel. Por exemplo, íons de metais pesados, como o chumbo e o mercúrio, podem ser removidos da água de estações de tratamento por precipitação na forma de hidróxidos. Entretanto, como os íons estão em equilíbrio dinâmico com o sal sólido, alguns íons dos metais pesados permanecem em solução. Como podemos remover uma quantidade maior dos íons?

Podemos usar o princípio de Le Chatelier como guia. Ele diz que, se adicionarmos um segundo sal ou um ácido que fornece um dos mesmos íons – um "íon comum" – a uma solução saturada de um sal, então o equilíbrio tende a se ajustar, diminuindo a concentração dos íons adicionados (Fig. 11.15). Em outras palavras, a solubilidade do sal original decresce e ele precipita. Podemos concluir que a adição de íons OH^-, em excesso, à água deveria precipitar mais íons dos metais pesados na forma de hidróxidos. A diminuição da solubilidade provocada pela adição de um íon comum é chamada de **efeito de íon comum**.

O íon hidróxido em excesso é neutralizado após a filtração dos precipitados.

Podemos entender quantitativamente o efeito de íon comum determinando como a mudança de concentração de um dos íons afeta o produto de solubilidade. Suponha que temos uma solução saturada de cloreto de prata em água:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

Experimentalmente, $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-10}$, em 25°C, e a solubilidade molar de AgCl em água é $1{,}3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Se adicionamos cloreto de sódio à solução, a concentração de íons Cl^- aumenta. Para que a constante de equilíbrio permaneça constante, a concentração de íons Ag^+ deve decrescer. Como existe, agora, menos Ag^+ em solução, a solubilidade de AgCl é menor em uma solução de NaCl do que em água pura. Um efeito semelhante ocorre quando dois sais que têm um íon em comum são misturados (Fig. 11.16).

A remoção de um íon tem efeito oposto: serve para dissolver precipitados, como descrito nas Seções 11.12 e 11.13.

Prever o valor numérico do efeito do íon comum é difícil. Como os íons interagem fortemente um com o outro, cálculos simples de equilíbrio raramente são válidos: as atividades dos íons diferem consideravelmente de suas molaridades. Entretanto, ainda podemos ter uma idéia da dimensão do efeito do íon comum resolvendo a expressão de K_{ps} em uma equação para a concentração de um íon que não seja o íon comum.

(a) (b)

FIGURA 11.15 Se a concentração de um dos íons de um sal ligeiramente solúvel aumenta, a concentração do outro decresce, para manter um valor constante de K_{ps}. (a) Os cátions (rosa) e os ânions (verde) em solução. (b) Quando mais ânions são adicionados (juntamente com os íons espectadores que não são mostrados), a concentração de cátions decresce. Em outras palavras, a solubilidade do composto original é reduzida pela presença de um íon comum. No detalhe, o fundo azul representa o solvente (água).

EXEMPLO 11.9 Amostra de exercício: Estimativa do efeito de um íon comum sobre a solubilidade

Estime a solubilidade do cloreto de prata em 0,10 M NaCl(aq).

SOLUÇÃO Para uma dada concentração de íons Cl^-, a concentração de íons Ag^+ deve satisfazer K_{ps}.

$$\text{A partir de } K_{ps} = [Ag^+][Cl^-], \quad [Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

Segue-se que o cloreto de prata se dissolve em 0,10 M NaCl(aq), em que $[Cl^-] = 0{,}10$, até que a concentração de íons Ag^+ seja

$$[Ag^+] = \frac{1{,}6 \times 10^{-10}}{0{,}10} = 1{,}6 \times 10^{-9}$$

A molaridade dos íons Ag^+ e, por sua vez, a solubilidade das fórmulas unitárias AgCl, aumenta apenas até $1{,}6 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1}. Esta solubilidade é 10.000 vezes menor do que a solubilidade de AgCl em água pura.

(a) (b)

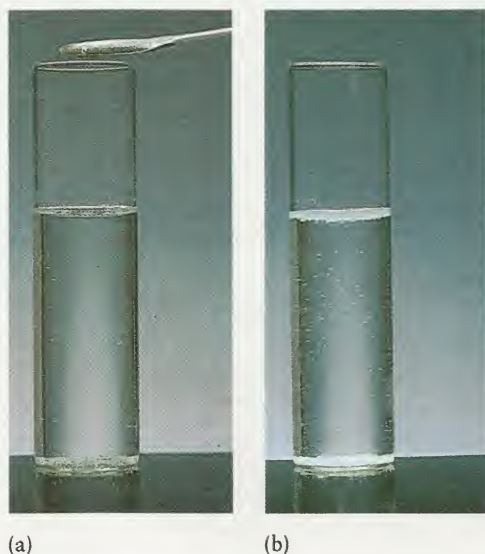
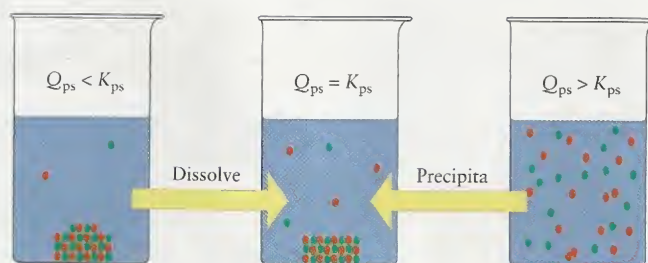



FIGURA 11.16 (a) Solução saturada de acetato de zinco em água. (b) Quando íons acetato são adicionados (como acetato de sódio sólido, na espátula mostrada na parte (a), a solubilidade do acetato de zinco é reduzida significativamente e mais acetato de zinco precipita.

FIGURA 11.17 As grandezas relativas do quociente de solubilidade, Q_{ps}, e a constante do produto de solubilidade, K_{ps}, são usadas para decidir se um sal irá precipitar (à esquerda) ou dissolver (à direita). Q_{ps} é pequeno quando as concentrações dos íons são baixas (à esquerda) e grande quando as concentrações dos íons são altas (à direita).

TESTE 11.12A Qual é a solubilidade molar aproximada do carbonato de cálcio em 0,20 M $CaCl_2(aq)$?

[*Resposta*: $4{,}4 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}]

TESTE 11.12B Qual é a solubilidade molar aproximada do brometo de prata em 0,10 M $CaBr_2(aq)$?

O efeito do íon comum é a redução da solubilidade de um sal pouco solúvel por adição de um sal solúvel que tenha um íon em comum com ele.

11.10 Predição da Precipitação

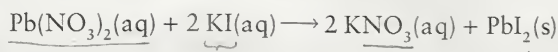
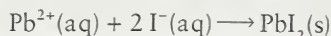
Lembre a afirmação, feita anteriormente, de que PbI_2 não está completamente dissociado em solução, logo, os cálculos aqui apresentados são apenas estimativas.

Às vezes é importante saber quais são as condições necessárias para que um precipitado se forme. Por exemplo, ao analisar uma mistura de íons, podemos querer que só precipite um tipo de íon, para separá-lo da mistura. Vimos, na Seção 9.7, como predizer a direção em que uma reação ocorre examinando os valores relativos de Q, o quociente de reação, e K, a constante de equilíbrio. Pode-se usar exatamente as mesmas técnicas para decidir se um precipitado tem probabilidade de se formar ou não, a partir dos íons de duas soluções de dois eletrólitos misturadas. Neste caso, a constante de equilíbrio é o produto de solubilidade, K_{ps}, e o quociente da reação é denominado Q_{ps}. A precipitação ocorre quando Q_{ps} é igual ou maior do que K_{ps} (Fig. 11.17).

Por exemplo, poderíamos querer saber se um precipitado de PbI_2 se formará quando volumes iguais de soluções 0,2 M de nitrato de chumbo(II) e iodeto de potássio são misturadas. A equação geral da reação é

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2\,KI(aq) \longrightarrow 2\,KNO_3(aq) + PbI_2(s)$$

e a equação iônica simplificada da reação é

$$Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s)$$

O inverso desta equação é a dissolução de PbI_2. No equilíbrio,

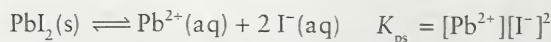
$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \qquad K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

Se $Q_{ps} > K_{ps}$ para a dissolução de PbI_2, a reação tenderá a produzir o "reagente" $PbI_2(s)$, logo, é preciso determinar os valores relativos de Q_{ps} e K_{ps}.

FIGURA 11.18 A adição de algumas gotas de solução de nitrato de chumbo(II) a uma solução de iodeto de potássio provoca a precipitação imediata de iodeto de chumbo(II), amarelo.

Media Link — Lab Vídeo Figura 11.18 Formação de iodeto de chumbo

EXEMPLO 11.10 Amostra de exercício: Predição da formação de precipitado quando duas soluções são misturadas

Suponha que misturamos duas soluções de igual volume, uma sendo 0,2 M $Pb(NO_3)_2$ e a outra 0,2 M KI em água. Será que haverá precipitação de iodeto de chumbo(II)?

SOLUÇÃO Sabemos, pela Tabela 11.4, que $K_{ps} = 1{,}4 \times 10^{-8}$ para PbI_2, em 25°C. As concentrações dos íons Pb^{2+} e I^- são altas, logo, podemos suspeitar que a precipitação será espontânea. Para verificar esta predição, notamos que, como volumes iguais são misturados, o volume final é duas vezes maior e as novas molaridades passam a ser a metade dos valores originais, isto é, 0,1 mol·L^{-1} em $Pb^{2-}(aq)$ e 0,1 mol·L^{-1} em $I^-(aq)$. Por isso, considerando o sal totalmente dissociado,

A partir de $Q_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$, $Q_{ps} = 0,1 \times (0,1)^2 = 1 \times 10^{-3}$

Este valor é consideravelmente maior do que K_{ps}, logo, haverá precipitacão. (Fig. 11.18).

TESTE 11.13A Será que haverá formação de um precipitado de cloreto de prata quando 200. mL de $1,0 \times 10^{-4}$ M $AgNO_3(aq)$ e 900. mL de $1,0 \times 10^{-6}$ M $KCl(aq)$ forem misturados? Considere a dissociação completa.

[*Resposta*: Não ($Q_{ps} = 1,5 \times 10^{-11} < K_{ps}$)]

TESTE 11.13B Será que haverá formação de um precipitado de fluoreto de bário quando 100. mL de $1,0 \times 10^{-3}$ M $Ba(NO_3)_2(aq)$ e 200. mL de $1,0 \times 10^{-3}$ M $KF(aq)$ forem misturados? Ignore a possível protonação do F^-.

Um sal precipita se Q_{ps} é maior ou igual a K_{ps}.

11.11 Precipitação Seletiva

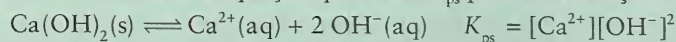
É, às vezes, possível separar cátions diferentes em uma solução pela adição de um sal solúvel que contém um ânion com o qual eles formam sais insolúveis. Por exemplo, a água do mar é uma mistura de muitos íons diferentes. É possível precipitar o íon magnésio da água do mar pela adição de íons hidróxidos. Entretanto, outros cátions também estão presentes. A concentração de cada um deles e as solubilidades relativas de seus hidróxidos determinam que cátion precipitará primeiro quando uma certa quantidade de hidróxido for adicionada. A separação de dois componentes é mais eficiente quando o Q_{ps} excede o K_{ps} de uma espécie, mas é menor do que o K_{ps} da segunda espécie. O Exemplo 11.11 ilustra uma estratégia de predição da ordem de precipitação.

EXEMPLO 11.11 Predição da ordem de precipitação

Uma amostra de água de mar contém, entre outros solutos, as seguintes concentrações de cátions solúveis: 0,050 mol·L^{-1} $Mg^{2+}(aq)$ e 0,010 mol·L^{-1} $Ca^{2+}(aq)$. Use as informações da Tabela 11.4 para determinar a ordem em que cada íon precipita com a adição progressiva de NaOH sólido. Dê a concentração de OH^- quando a precipitação de cada um deles começar. Suponha que não há mudança de volume com a adição de NaOH.

ESTRATÉGIA Um sal começa a precipitar quando as concentrações de seus íons são tais que Q_{ps} é maior do que K_{ps}. Calcule o valor de $[OH^-]$ necessário para a precipitação de cada sal escrevendo a expressão de K_{ps} para cada sal e, então, substituindo os dados fornecidos.

SOLUÇÃO Escreva a equação química e K_{ps} para a dissolução de $Ca(OH)_2$.

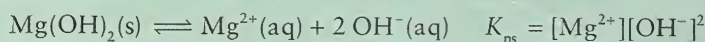
$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

Encontre K_{ps} para $Ca(OH)_2$ na Tabela 11.4.

$$\text{Para } Ca(OH)_2, \quad K_{ps} = 5,5 \times 10^{-6}$$

Encontre $[OH^-]$ a partir de $K_{ps} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$, $[OH^-] = \left(\frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]}\right)^{1/2}$.

$$[OH^-] = \left(\frac{5,5 \times 10^{-6}}{0,010}\right)^{1/2} = 0,023$$

Escreva a equação química e K_{ps} para a dissolução de $Mg(OH)_2$.

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

Encontre K_{ps} para $Mg(OH)_2$ na Tabela 11.4.

$$\text{Para } Mg(OH)_2, \quad K_{ps} = 1,1 \times 10^{-11}$$

Encontre $[OH^-]$ a partir de $K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$, $[OH^-] = \left(\frac{K_{ps}}{[Mg^{2+}]}\right)^{1/2}$:

$$[OH^-] = \left(\frac{1,1 \times 10^{-11}}{0,050}\right)^{1/2} = 1,5 \times 10^{-5}$$

Podemos concluir que os hidróxidos precipitam na ordem $Mg(OH)_2$, em $1,5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1} OH^- (aq) e $Ca(OH)_2$, em 0,023 mol·L^{-1} OH^-(aq).

TESTE 11.14A Carbonato de potássio é adicionado a uma solução que contém as seguintes concentrações de cátions solúveis: 0,030 mol·L^{-1} Mg_2^+(aq) e 0,0010 mol·L^{-1} Ca_2^+(aq). Use as informações da Tabela 11.4 para determinar a ordem em que cada íon precipita por adição progressiva de K_2CO_3 e diga qual é a concentração de CO_3^{2-} quando começar a precipitação de cada um.

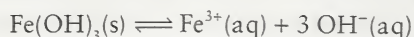
[*Resposta:* $CaCO_3$ precipita primeiro, em $8,7 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1} CO_3^{2-}, depois, $MgCO_3$, em $3,3 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1} CO_3^{2-}]

TESTE 11.14B O íon cloreto é adicionado a uma solução que contém as seguintes concentrações de sais solúveis: 0,020 mol·L^{-1} $Pb(NO_3)_2$(aq) e 0,0010 mol·L^{-1} $AgNO_3$(aq). Use as informações da Tabela 11.4 para determinar a ordem em que cada íon precipita por adição progressiva de íon cloreto e diga qual é a concentração de Cl^- quando a começar a precipitação de cada um.

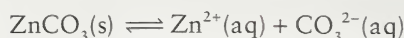
Uma mistura de íons em solução pode ser separada por adição de um ânion de carga oposta, com o qual eles formam sais de solubilidades muito diferentes.

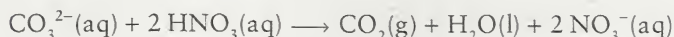
11.12 Dissolução de Precipitados

Quando um precipitado se forma na análise qualitativa dos íons de uma solução, pode ser necessário dissolvê-lo, novamente, para identificar o cátion ou o ânion. Uma estratégia é remover um dos íons do equilíbrio de solubilidade, para que o precipitado continue a se dissolver ao buscar inutilmente o equilíbrio. Suponha, por exemplo, que um hidróxido sólido, como o hidróxido de ferro(III) esteja em equilíbrio com seus íons em solução:

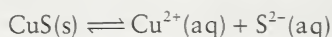
$$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

Para dissolver mais sólido, podemos adicionar ácido. Os íons H_3O^+ do ácido removem os íons OH^- convertendo-os em água, e $Fe(OH)_3$ se dissolve.

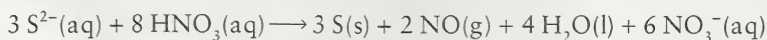
Muitos precipitados de carbonatos, sulfitos e sulfetos podem ser dissolvidos por adição de ácido, porque os ânions reagem com o ácido para formar um gás que borbulha para fora da solução. Por exemplo, em uma solução saturada de carbonato de zinco, $ZnCO_3$ sólido está em equilíbrio com seus íons:

$$ZnCO_3(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Os íons CO_3^{2-} reagem com ácido para formar CO_2:

$$CO_3^{2-}(aq) + 2\ HNO_3(aq) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + 2\ NO_3^-(aq)$$

A dissolução de carbonatos por ácido é um resultado indesejado da chuva ácida, que danificou muitos monumentos históricos de mármore e de pedra calcária (Fig. 11.19; o mármore e a pedra calcária são formas de carbonato de cálcio).

Um outro procedimento para remover um íon de uma solução é mudar sua identidade alterando seu estado de oxidação. Os íons de metal em precipitados muito insolúveis de sulfetos de metais pesados podem ser dissolvidos pela oxidação do íon sulfeto a enxofre elementar. Por exemplo, o sulfeto de cobre(II), CuS, participa do equilíbrio

$$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

A adição de ácido nítrico, porém, oxida os íons sulfeto a enxofre elementar:

$$3\ S^{2-}(aq) + 8\ HNO_3(aq) \longrightarrow 3\ S(s) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l) + 6\ NO_3^-(aq)$$

Essa oxidação complicada remove os íons sulfeto do equilíbrio e os íons Cu_2^+ se dissolvem na forma de $Cu(NO_3)_2$.

(a)

(b)

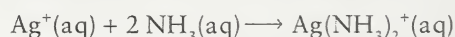
FIGURA 11.19 O estado das inscrições em baixo relevo da Agulha de Cleópatra piorou muito, devido à ação de chuva ácida: (a) após 3.500 anos no Egito, (b) após mais 90 anos no Central Park, em Nova York, nos Estados Unidos.

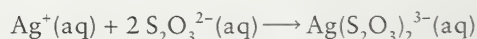
Alguns precipitados dissolvem quando a temperatura muda. Esta estratégia é usada para purificar precipitados. A mistura é aquecida para dissolver o sólido e filtrada para remover impurezas insolúveis. Quando a temperatura cai, o sólido precipita novamente e é removido da solução por uma segunda filtração. A formação de íons complexos (Seção 11.13) também pode ser usada para dissolver íons de metais.

A solubilidade de um sólido pode ser aumentada pela remoção de um íon da solução. Pode-se usar um ácido para dissolver hidróxidos, sulfetos, sulfitos ou carbonatos precipitados. O ácido nítrico pode ser usado para oxidar sulfetos de metais a enxofre e um sal solúvel.

11.13 Formação de Íons Complexos

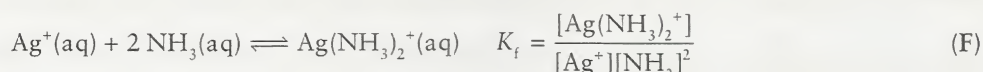
Para remover um íon, podemos usar o fato de que muitos cátions de metais são ácidos de Lewis (Seção 10.2). Quando um ácido e uma base de Lewis reagem, eles formam uma ligação covalente coordenada e o produto é chamado de **complexo de coordenação**. Veremos, nesta seção, os complexos em que o ácido de Lewis é um cátion de metal, como Ag^+. Um exemplo é a formação de $Ag(NH_3)_2^+$ quando uma solução de amônia, uma base de Lewis em água é adicionada a uma solução que contém íons prata:

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

Na presença de amônia em quantidade suficiente, todo o precipitado de halogeneto de prata se dissolve. Um procedimento semelhante é usado para remover a emulsão de halogeneto de prata de filmes fotográficos já expostos à luz, após a revelação. Nesse caso, o reagente usado para formar o íon complexo é o íon tiossulfato, $S_2O_3^{2-}$:

$$Ag^+(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq)$$

A formação de complexo remove alguns íons Ag^+ da solução. Como resultado, para manter o valor de K_{ps}, mais cloreto de prata se dissolve. A formação de complexo *aumenta* a solubilidade de um composto pouco solúvel.

Para tratar quantitativamente a formação de complexo, temos de lembrar que a formação de complexos e a dissolução do sal são processos de equilíbrio. Podemos escrever

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \qquad \text{(E)}$$

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) \qquad K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \qquad \text{(F)}$$

A constante de equilíbrio da formação do íon complexo é chamada de **constante de formação**, K_f. Em 25°C, $K_f = 1{,}6 \times 10^7$ para a reação F. Valores para outros complexos estão na Tabela 11.5. O Exemplo 11.12 mostra como usá–los.

EXEMPLO 11.12 Cálculo da solubilidade molar quando há formação de complexo

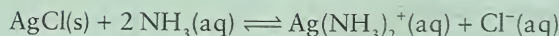
Calcule a solubilidade molar do cloreto de prata em 0,10 M NH_3(aq), sabendo que $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-10}$ para o cloreto de prata e $K_f = 1{,}6 \times 10^7$ para o complexo entre amônia e íons Ag^+, $Ag(NH_3)_2^+$.

TABELA 11.5 Constantes de Formação em Água, em 25°C

Equilíbrio	K_f
$Ag^+(aq) + 2\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(aq)$	$5{,}6 \times 10^8$
$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$	$1{,}6 \times 10^7$
$Au^+(aq) + 2\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Au(CN)_2^-(aq)$	$2{,}0 \times 10^{38}$
$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$	$1{,}2 \times 10^{13}$
$Hg^{2+}(aq) + 4\,Cl^-(aq) \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}(aq)$	$1{,}2 \times 10^5$
$Fe^{2+}(aq) + 6\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}(aq)$	$7{,}7 \times 10^{36}$
$Ni^{2+}(aq) + 6\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}(aq)$	$5{,}6 \times 10^8$

ESTRATÉGIA Em primeiro lugar, escreva a equação química do equilíbrio entre o soluto sólido e o complexo em solução como sendo a soma das equações dos equilíbrios de solubilidade e de formação de complexo. A constante do equilíbrio total é, portanto, o produto das constantes de equilíbrio dos dois processos. Depois, construa uma tabela de equilíbrio e resolva para as concentrações, no equilíbrio, dos íons em solução.

SOLUÇÃO O equilíbrio total é a soma das reações E e F:

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq)$$

A constante de equilíbrio da reação total é o produto das constantes de equilíbrio das duas reações:

$$K = K_{ps} \times K_f$$

Como 1 mol AgCl ≏ 1 mol Cl^-, a solubilidade molar de AgCl é dada pela equação $s = [Cl^-]$. Da equação geral balanceada, temos que $[Cl^-] = [Ag(NH_3)_2^+]$ na solução saturada. A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações, em mols por litro, é

	NH_3	$Ag(NH_3)_2^+$	Cl^-
Etapa 1 Molaridade inicial	0,10	0	0
Etapa 2 Variação de molaridade	$-2x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Molaridade de equilíbrio	$0,10 - 2x$	x	x

$K = K_{ps} \times K_f$ — $K = (1,6 \times 10^{-10}) \times (1,6 \times 10^{7}) = 2,6 \times 10^{-3}$

Obtenha $[Cl^-]$ a partir de $K = \dfrac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}$. — $K = \dfrac{x \times x}{(0,10 - 2x)^2} = 2,6 \times 10^{-3}$

Obtenha a raiz quadrada de cada lado: — $\dfrac{x}{0,10 - 2x} = 5,1 \times 10^{-2}$

Resolva para x. — $x = 5,1 \times 10^{-2} \times (0,10 - 2x)$, portanto $x = 4,6 \times 10^{-3}$

Da Etapa 3, $x = [Ag(NH_3)_2^+] = 4,6 \times 10^{-3}$. Então, a solubilidade molar do cloreto de prata em 0,10 M $NH_3(aq)$ é $4,6 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}, mais de 100 vezes a solubilidade molar do cloreto de prata em água pura ($1,3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}).

TESTE 11.15A Use os dados das Tabelas 11.4 e 11.5 para calcular a solubilidade molar do brometo de prata em 1,0 M $NH_3(aq)$.

[*Resposta*: $3,5 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}]

TESTE 11.15B Use os dados das Tabelas 11.4 e 11.5 para calcular a solubilidade molar do sulfeto de cobre(II) em 1,2 M $NH_3(aq)$.

A solubilidade de um sal aumenta se ele puder formar um íon complexo com outras espécies em solução.

11.14 Análise Qualitativa

A formação de complexo, a precipitação seletiva e o controle do pH de uma solução desempenham um papel importante na análise qualitativa de misturas. Existem muitos esquemas diferentes de análise, mas eles seguem os mesmos princípios gerais. Vamos acompanhar a identificação de vários cátions seguindo um procedimento que pode ser usado em laboratório. Veremos como cada etapa utiliza os equilíbrios de solubilidade.

Suponha que temos uma solução que contém os íons chumbo(II), mercúrio(I), prata, cobre(II) e zinco. O método está esquematizado na Fig. 11.20, que inclui outros íons, e ilustrado na Figura 11.21. Os cloretos são geralmente solúveis, logo, a adição de ácido clorídrico à mistura de sais só provoca a precipitação de alguns cloretos (veja a Tabela 11.4). O cloreto de prata e o cloreto de mercúrio(I) têm K_{ps} tão pequeno que mesmo em baixas concentrações de íons Cl^- os cloretos precipitam. O cloreto de chumbo(II), que é pouco solúvel, precipita também se a concentração do íon cloreto for suficientemente alta. Os íons hidrônio fornecidos pelo ácido não desempenham papel algum nesta etapa. Eles só acompanham os íons cloreto. Neste ponto, o precipitado pode ser separado da solução com o auxílio de uma centrífuga, para compactar o sólido, e decantação

Um grande excesso de ácido hidroclorídrico deve ser evitado para prevenir a formação dos complexos iônicos solúveis $AgCl_2^-$ e $PbCl_4^{2-}$.

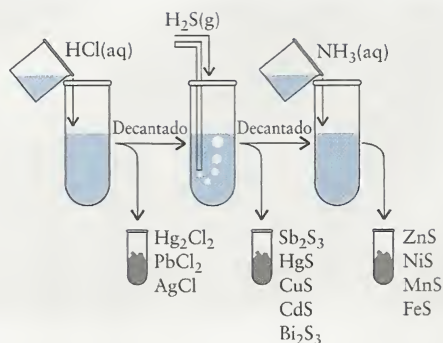
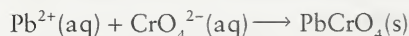
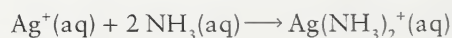



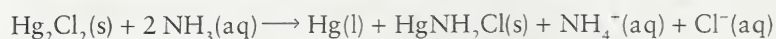
FIGURA 11.20 Parte de um esquema simples de análise qualitativa usado para separar determinados cátions. Na primeira etapa, três cátions se separam como cloretos insolúveis. Na segunda etapa, cátions que formam sulfetos muito insolúveis são removidos por precipitação em pH baixo e, na terceira etapa, os cátions remanescentes são precipitados como sulfetos em um pH mais elevado.

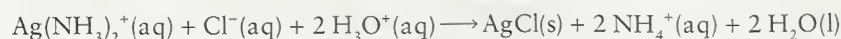
posterior da solução. A solução contém, agora, os íons cobre(II) e zinco, e o sólido, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 e AgCl.

Como $PbCl_2$ é ligeiramente solúvel, a lavagem do precipitado com água quente dissolve o cloreto de chumbo(II). A solução pode ser separada do precipitado. A adição de cromato de sódio à solução fará com que o chumbo(II) precipite na forma de cromato de chumbo(II):

$$Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbCrO_4(s)$$

Neste ponto, os cloretos de prata(I) e de mercúrio(I) permanecem precipitados. A adição de amônia à mistura sólida dissolve o precipitado de prata na forma do íon complexo $Ag(NH_3)_2^+$:

$$Ag^+(aq) + 2\ NH_3(aq) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

O mercúrio(I) reage com amônia para formar um sólido acinzentado que contém íons mercúrio(II) precipitados como $HgNH_2Cl(s)$, branco, e o metal mercúrio, preto (Fig. 11.22):

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\ NH_3(aq) \longrightarrow Hg(l) + HgNH_2Cl(s) + NH_4^-(aq) + Cl^-(aq)$$

Agora, Hg_2^{2+} precipitou e Ag^+ está em solução. A solução é separada do sólido e a presença de íons prata em solução pode ser verificada por adição de ácido nítrico. O ácido retira a amônia do complexo na forma de NH_4+, permitindo que o cloreto de prata precipite:

$$Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \longrightarrow AgCl(s) + 2\ NH_4^+(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Sulfetos com solubilidades e produtos de solubilidade muito diferentes podem ser precipitados seletivamente pela adição de íons S^{2-} à solução obtida pela remoção dos cloretos na primeira etapa (veja a Figura 11.20). Alguns sulfetos de metal (como CuS, HgS e Sb_2S_3) têm produtos de solubilidade extremamente pequenos e precipitam na presença de traços de íons S^{2-} na solução.

(a) (b) (c)

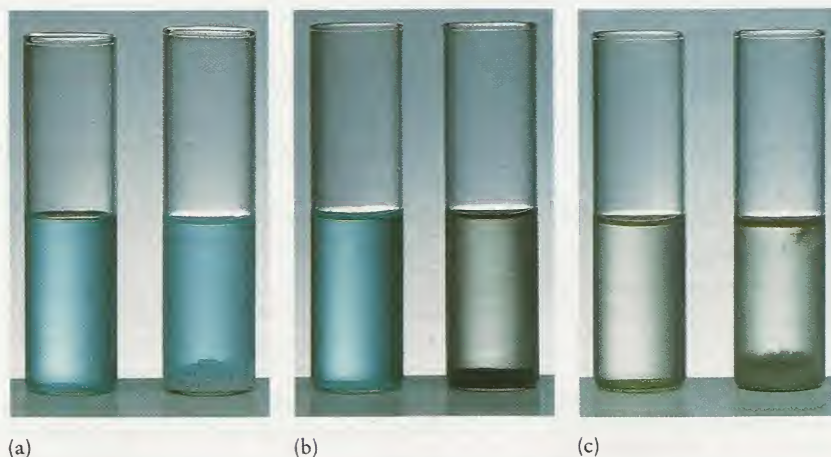
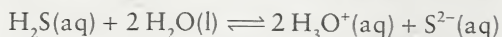



FIGURA 11.21 As etapas da análise de cátions por precipitação seletiva. (a) A solução original contém os íons Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+, Cu^{2+} e Zn^{2+} (à esquerda). A adição de HCl precipita AgCl, Hg_2Cl_2 e $PbCl_2$, que podem ser removidos por decantação ou filtração. (b) Adição de H_2S à solução remanescente, na primeira etapa, (à esquerda) precipita CuS, que pode ser removido (à direita). (c) Fazendo com que a solução da segunda etapa (à esquerda) torne-se básica por adição de amônia, precipita ZnS (à direita).

Media Link Lab Video: Figura 11.21 Sulfetos de metais

FIGURA 11.22 Quando amônia é adicionada ao precipitado de cloreto de prata, o precipitado dissolve-se. Entretanto, quando amônia é adicionada ao precipitado de cloreto de mercúrio(I), formam-se o metal mercúrio e íons mercúrio(II) em uma reação redox, e a massa se torna cinza. Da esquerda para a direita: cloreto de prata em água, cloreto de prata em amônia em água, cloreto de mercúrio(I) em água, cloreto de mercúrio(I) em amônia em água.

Concentrações de S_2^- adequadas podem ser obtidas pela adição de sulfeto de hidrogênio, H_2S, a uma solução acidificada. A maior concentração de íon hidrônio desloca o equilíbrio

$$H_2S(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq)$$

para a esquerda e garante que quase todo o H_2S esteja na forma totalmente protonada e que pouco S^{2-} esteja presente. Contudo, essa pequena quantidade resultará na precipitação de sólidos muito insolúveis na presença dos cátions apropriados.

Para verificar a presença de íons Zn^{2+} na solução que permanece após as duas primeiras etapas, adiciona-se H_2S seguido por amônia. A base remove o íon hidrônio do equilíbrio do H_2S e o desloca no sentido dos íons S^{2-}. A maior concentração de íons S^{2-} aumenta os valores de Q_{ps} de quaisquer sulfetos metálicos remanescentes, levando-os para valores superiores a K_{ps} e provocando a precipitação. Esta etapa também detecta a presença de outros sulfetos de sulfetos de metais, cujas constantes de solubilidade são maiores do que as dos sulfetos precipitados na etapa anterior, como MnS.

A análise qualitativa envolve a separação e a identificação de íons por precipitacão seletiva, formação de complexos e controle de pH.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Calcular o pH de uma solução tampão (Exemplo 11.1).
- ❑ 2 Calcular a mudança de pH quando se adiciona um ácido ou uma base a uma solução tampão (Exemplo 11.2).
- ❑ 3 Especificar a composição de uma solução tampão com um determinado pH (Exemplo 11.3).
- ❑ 4 Interpretar as características da curva de pH da titulação de um ácido forte ou um ácido fraco com uma base forte e de uma base forte ou base fraca com um ácido forte (Seções 11.4 e 11.5).
- ❑ 5 Calcular o pH em qualquer ponto de uma titulação base forte-ácido forte (Caixa de Ferramentas 11.1 e Exemplo 11.4).
- ❑ 6 Calcular o pH em qualquer ponto de uma titulação base forte-ácido fraco e base fraca-ácido forte (Caixa de Ferramentas 11.2 e Exemplos 11.5 e 11.6).
- ❑ 7 Selecionar um indicador apropriado para uma determinada titulação (Seção 11.6).
- ❑ 8 Identificar a espécie principal em solução e o equilíbrio de transferência de próton em qualquer ponto da titulação de um ácido poliprótico (Teste 11.9).
- ❑ 9 Estimar um produto de solubilidade a partir da solubilidade molar e vice-versa (Exemplos 11.7 e 11.8).
- ❑ 10 Descrever o efeito do íon comum e estimar sua magnitude (Exemplo 11.9).
- ❑ 11 Predizer se um sal irá precipitar (conhecidas as concentrações de seus íons em água) (Exemplo 11.10).
- ❑ 12 Predizer a ordem de precipitação de uma série de sais (Exemplo 11.11).
- ❑ 13 Calcular a solubilidade molar quando ocorre a formação do íon complexo (Exemplo 11.12).
- ❑ 14 Usar um esquema simples de análise qualitativa e justificar as etapas em termos de equilíbrios de solubilidade (Seção 11.14).

EXERCÍCIOS

Os valores de K_a e K_b de ácidos e bases fracos podem ser encontrados nas Tabelas 10.1 e 10.2.

Soluções Mistas e Soluções Tampão

11.1 Explique o que ocorre (a) com a concentração dos íons H_3O^+ de uma solução de ácido acético, quando se adiciona acetato de sódio sólido; (b) com a porcentagem de desprotonação do ácido benzóico em uma solução de ácido benzóico, quando se adiciona ácido clorídrico; (c) com o pH da solução, quando se adiciona cloreto de amônio sólido a uma solução de amônia em água.

11.2 Explique o que acontece (a) com o pH de uma solução de ácido fosfórico, após a adição de di-hidrogenofosfato de sódio sólido; (b) com a percentagem de desprotonação de HCN em uma solução de ácido cianídrico, após a adição de ácido bromídrico; (c) com a concentração de íons H_3O^+, após a adição de cloreto de piridinio a uma solução da base piridina em água.

11.3 Uma solução de concentrações iguais de ácido láctico e lactato de sódio tem pH = 3,08. (a) Quais são os valores de pK_a e K_a do ácido láctico? (b) Qual seria o pH se a concentração do ácido fosse duas vezes a concentração do sal?

11.4 Qual é a concentração de íons hidrônio em (a) uma solução que é 0,075 M $HCN(aq)$ e 0,045 M $NaCN(aq)$; (b) uma solução que é 0,20 M $NH_2NH_2(aq)$ e 0,50 M $NaCl(aq)$; (c) uma solução que é 0,015 M $HCN(aq)$ e 0,030 M $NaCN(aq)$; (d) uma solução que é 0,125 M $NH_2NH_2(aq)$ e 0,125 M $NH_2NH_3Br(aq)$?

11.5 Determine o pH e o pOH de (a) uma solução que é 0,50 M $NaHSO_4(aq)$ e 0,25 M $Na_2SO_4(aq)$; (b) uma solução que é 0,50 M $NaHSO_4(aq)$ e 0,10 M $Na_2SO_4(aq)$; (c) uma solução que é 0,50 M $NaHSO_4(aq)$ e 0,50 M $Na_2SO_4(aq)$?

11.6 Determine o PH e o pOH de (a) uma solução que é 0,50 M $NaHSO_4(aq)$ e 0,25 M $NaSO_4(aq)$; (b) uma solução que é 0,50 M $NaHSO_4(aq)$ e 0,10 M $Na_2SO_4(aq)$; (c) uma solução que é 0,12 M $Na_2HPO_4(aq)$ e 0,12 M $NaHPO_4(aq)_3$.

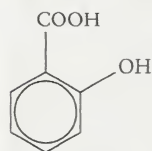
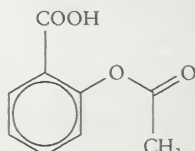
11.7 O pH de 0,40 M $HF(aq)$ é 1,93. Calcule a mudança de pH quando 0,356 g de fluoreto de sódio é adicionado a 50,0 mL da solução. Ignore a mudança de volume.

11.8 O pH de 0,50 M $HBrO(aq)$ é 4,50. Calcule a mudança de pH quando 7,50 g de hipobromito de sódio são adicionados a 100. mL da solução. Ignore a mudança de volume.

11.9 Calcule o pH da solução que resulta da mistura de (a) 30,0 mL de 0,050 M $HCN(aq)$ com 70,0 mL de 0,030 M $NaCN(aq)$; (b) 40,0 mL de 0,030 M $HCN(aq)$ com 60,0 mL de 0,050 M $NaCN(aq)$; (c) 25,0 mL de 0,105 M $HCN(aq)$ com 25,0 mL de 0,105 M $NaCN(aq)$.

11.10 Calcule o pH da solução que resulta da mistura de (a) 0,100 L de 0,020 M $(CH_3)_2NH(aq)$ com 0,300 L de 0,030 M $(CH_3)_2NH_2Cl(aq)$; (b) 65,0 mL de 0,010 M $(CH_3)_2NH(aq)$ com 10,0 mL de 0,150 M $(CH_3)_2NH_2Cl(aq)$; (c) 50,0 mL de 0,015 M $(CH_3)_2NH(aq)$ com 125 mL de 0,015 M $(CH_3)_2NH_2Cl(aq)$.

11.11 Hipoclorito de sódio, $NaClO$, é o ingrediente ativo de muitos alvejantes. Calcule a razão das concentrações de ClO^- e $HClO$ em um solução de alvejante cujo pH foi ajustado para 6,50 com um ácido forte ou uma base forte.

11.12 A aspirina (mostrada abaixo na forma de ácido acetil-salicílico, $K_a = 3{,}2 \times 10^{-4}$) é um produto da reação do ácido salicílico com anidrido acético, $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$. Calcule a razão das concentrações entre o íon acetil-salicilato e o ácido acetil-salicílico em uma solução cujo pH foi ajustado para 4,67 com um ácido forte ou uma base forte.

COOH, OH — Ácido salicílico

COOH, O, O, CH_3 — Ácido acetil-salicílico

11.13 Diga em que região de pH cada um dos tampões, a seguir, serão efetivos, imaginando molaridades iguais do ácido e de sua base conjugada: (a) lactato de sódio e ácido láctico; (b) benzoato de sódio e ácido benzóico;(c) hidrogenofosfato de potássio e fosfato de potássio; (d) hidrogenofosfato de potássio e di-hidrogenofosfato de potássio; (e) hidroxilamina e cloreto de hidroxilamônio.

11.14 Diga em que região de pH cada um dos tampões, a seguir, serão efetivos, imaginando molaridades iguais do ácido e de sua base conjugada: (a) nitrito de sódio e ácido nitroso; (b) formato de sódio e ácido fórmico;(c) carbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio; (d) amônia e cloreto de amônio; (e) piridina e cloreto de piridinio.

11.15 Use as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.9 para propor um sistema ácido-base conjugada que seja um tampão efetivo em um pH próximo de (a) 2; (b) 7; (c) 3; (d) 12.

11.16 Use as Tabelas 10.1, 10.2 e 10.9 para propor um sistema ácido-base conjugada que seja um tampão efetivo em um pH próximo de (a) 4; (b) 9; (c) 5; (d) 11.

11.17 (a) Qual deve ser a razão entre as concentrações dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- em uma solução tampão com pH igual a 11,0? (b) Que massa de K_2CO_3 deve ser adicionada a 1,00 L de 0,100 M $KHCO_3(aq)$ para preparar uma solução tampão com pH igual a 11,0? (c) Que massa de $KHCO_3$ deve ser adicionada a 1,00 L de 0,100 M $K_2CO_3(aq)$ para preparar uma solução tampão com pH igual a 11,0? (d) Que volume de 0,200 M $K_2CO_3(aq)$ deve ser adicionado a 100 mL de 0,100 M $KHCO_3(aq)$ para preparar uma solução tampão com pH igual a 11,0?

11.18 (a) Qual deve ser a razão entre as molaridades dos íons PO_4^{3-} e HPO_4^{2-} em uma solução tampão com pH igual a 12,0? (b) Que massa de K_3PO_4 deve ser adicionada a 1,00 L de 0,100 M $K_2HPO_4(aq)$ para preparar uma solução tampão com pH igual a 12,0? (c) Que massa de K_2HPO_4 deve ser adicionada a 1,00 L de 0,100 M $K_3PO_4(aq)$ para preparar uma solução tampão com pH igual a 12,0? (d) Que volume de 0,150 M K_3PO_4 deve ser adicionado a 50,0 mL de 0,100 M $K_2HPO_4(aq)$ para preparar uma solução tampão com pH igual a 12,0?

11.19 O volume de uma solução tampão, formada por 0,100 M $CH_3COOH(aq)$ e 0,100 M $NaCH_3CO_2(aq)$, é 100,0 mL. (a) Quais são o pH e a mudança de pH resultantes da adição de 10,0 mL de 0,950 M $NaOH(aq)$ à solução tampão? (b) Quais são o pH e a mudança de pH resultantes da adição de 20,0 mL de 0,100 M $HNO_3(aq)$ à solução tampão original?

11.20 O volume de uma solução tampão, formada por 0,150 M $Na_2HPO_4(aq)$ e 0,100 M $KH_2PO_4(aq)$ é 100,0 mL. (a) Quais são o pH e a mudança de pH resultantes da adição de 80,0 mL de 0,0100 M $NaOH(aq)$ solução tampão? (b) Quais são o pH e a mudança de pH resultantes da adição de 10,0 mL de 1,0 M $HNO_3(aq)$ à solução tampão original?

Titulações

11.21 Esboce com razoável acurácia a curva de pH da titulação de 20,00 mL de 0,10 M $HCl(aq)$ com 0,20 M $KOH(aq)$. Marque, na curva, (a) o pH inicial; (b) o pH do ponto estequiométrico.

11.22 Esboce com razoável acurácia a curva de pH da titulação de 20,00 mL de 0,10 M $Ba(OH)_2(aq)$ com 0,20 M $HCl(aq)$ 0,20 M. Marque, na curva, (a) o pH inicial; (b) o pH do ponto estequiométrico.

11.23 Calcule o volume de 0,150 M $HCl(aq)$ necessário para neutralizar (a) a metade e (b) todos os íons hidróxido de 25 mL de 0,110 M $NaOH(aq)$. (c) Qual a molaridade dos íons Na^+ no ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH da solução após a adição de 20,0 mL de 0,150 M $HCl(aq)$ a 25,0 mL de 0,110 M $NaOH(aq)$.

11.24 Calcule o volume de 0,116 M $HCl(aq)$ necessário para neutralizar (a) a metade e (b) todos os íons hidróxido de 25 mL de 0,215 M $KOH(aq)$. (c) Qual a molaridade dos íons Cl^- no ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH da solução após a adição de 40,0 mL de 0,116 M $HCl(aq)$ a 25,0 mL de 0,215 M $KOH(aq)$.

11.25 Suponha que 4,25 g de um ácido monoprótico fraco desconhecido, HA, foram dissolvidos em água. A titulação da solução com 0,350 M $NaOH(aq)$ exigiu 52,0 mL para atingir o ponto estequiométrico. Após a adição de 26,0 mL, o pH da

solução era 3,82. (a) Qual é a massa molar do ácido? (b) Qual o pK_a do ácido?

11.26 Suponha que 0,483 g de um ácido monoprótico fraco desconhecido, HA, foi dissolvido em água. A titulação da solução com 0,250 M NaOH(aq) exigiu 42,0 mL para atingir o ponto estequiométrico. Após a adição de 21,0 mL, o pH da solução era 3,75. (a) Qual é a massa molar do ácido? (b) Qual o pK_a do ácido? Será que você pode identificar o ácido?

11.27 Suponha que 1,436 g de hidróxido de sódio impuro foi dissolvido em 300. mL de uma solução em água e que 25,00 mL dessa solução foram titulados até o ponto estequiométrico com 34,20 mL de 0,0695 M HCl(aq). Qual é a porcentagem de pureza da amostra original?

11.28 Suponha que 1,331 g de hidróxido de bário impuro foi dissolvido em água até completar 250. mL de solução e que 35,00 mL dessa solução foram titulados até o ponto estequiométrico com 17,6 mL de 0,0935 M HCl(aq). Qual é a porcentagem de pureza da amostra original?

11.29 Calcule o pH em cada etapa da titulação da adição de 0,150 M HCl(aq) a 25,0 mL de 0,110 M NaOH(aq) (a) inicialmente; (b) após a adição de 5,0 mL de ácido; (c) após a adição de mais 5,0 mL; (d) no ponto estequiométrico; (e) após a adição de 5,0 mL de ácido além do ponto estequiométrico; (f) após a adição de 10 mL de ácido além do ponto estequiométrico.

11.30 Calcule o pH em cada etapa da titulação da adição de 0,116 M HCl(aq) a 25,0 mL de 0,215 M KOH(aq) (a) inicialmente; (b) após a adição de 5,0 mL de ácido; (c) após a adição de mais 5,0 mL; (d) no ponto estequiométrico; (e) após a adição de 5,0 mL de ácido além do ponto estequiométrico; (f) após a adição de 10 mL de ácido além do ponto estequiométrico.

11.31 Suponha que 25,0 mL de 0,10 M CH_3COOH(aq) são titulados com 0,10 M NaOH(aq). (a) Qual é o pH inicial da solução 0,10 M CH_3COOH(aq)? (b) Qual é o pH após a adição de 10,0 mL de 0,10 M NaOH(aq)? (c) Que volume de 0,10 M NaOH(aq) é necessário para atingir a metade do caminho até o ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH nesse ponto. (e) Que volume de 0,10 M NaOH(aq) é necessário para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico.

11.32 Suponha que 30,0 mL de 0,20 M C_6H_5COOH(aq) são titulados com 0,30 M KOH(aq). (a) Qual é o pH inicial da solução 0,20 M C_6H_5COOH(aq)? (b) Qual é o pH após a adição de 15,0 mL de 0,30 M KOH(aq)? (c) Que volume de 0,30 M KOH(aq) é necessário para atingir a metade do caminho até o ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH neste ponto. (e) Que volume de 0,30 M KOH(aq) é necessário para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico.

11.33 Suponha que 15,0 mL de 0,15 M NH_3(aq) são titulados com 0,10 M HCl(aq). (a) Qual é o pH inicial da solução 0,15 M NH_3(aq)? (b) Qual é o pH após a adição de 15,0 mL de 0,10 M HCl(aq)? (c) Que volume de 0,10 M HCl(aq) é necessário para atingir a metade do caminho até o ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH nesse ponto. (e) Que volume de 0,10 M HCl(aq) é necessário para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico.

11.34 Suponha que 50,0 mL de 0,25 M CH_3NH_2(aq) são titulados com 0,35 M HCl(aq). (a) Qual é o pH inicial da solução 0,25 M CH_3NH_2(aq)? (b) Qual é o pH após a adição de 15,0 mL de 0,35 M HCl(aq)? (c) Que volume de 0,35 M HCl(aq) é necessário para atingir a metade do caminho até o ponto estequiométrico? (d) Calcule o pH nesse ponto. (e) Que volume de 0,35 M HCl(aq) é necessário para atingir o ponto estequiométrico? (f) Calcule o pH no ponto estequiométrico.

Para as faixas de pH nas quais os indicadores comuns mudam de cor, veja a Tabela 11.3.

11.35 Quais dos seguintes indicadores você poderia usar na titulação de 0,20 M CH_3COOH(aq) com 0,20 M NaOH(aq): (a) alaranjado de metila, (b) tornassol, (c) azul de timol, (d) fenolftaleina? Explique suas escolhas.

11.36 Quais dos seguintes indicadores você poderia usar na titulação de 0,20 M NH_3(aq) com 0,20 M HCl(aq): (a) verde de bromocresol, (b) vermelho de metila, (c) vermelho de fenol, (d) azul de timol? Explique suas escolhas.

11.37 Sugira indicadores apropriados para as titulações descritas nos Exercícios 11.31 e 11.33.

11.38 Sugira indicadores apropriados para as titulações descritas nos Exercícios 11.32 e 11.34.

Titulações de Ácidos Polipróticos

11.39 Que volume de 0,275 M KOH(aq) deve ser adicionado a 75,0 mL de 0,137 M H_3AsO_4(aq) para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico? (c) o terceiro ponto estequiométrico?

11.40 Que volume de 0,123 M NaOH(aq) deve ser adicionado a 125 mL de 0,197 M H_2SO_3(aq) para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico?

11.41 Que volume de 0,255 M HNO_3(aq) deve ser adicionado a 35,5 mL de 0,158 M Na_2HPO_3(aq) para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico?

11.42 Que volume de 0,0848 M HCl(aq) deve ser adicionado a 88,8 mL de 0,233 M Na_3PO_4(aq) para atingir (a) o primeiro ponto estequiométrico; (b) o segundo ponto estequiométrico; (c) o terceiro ponto estequiométrico?

11.43 Suponha que 0,122 g de de ácido fosforoso, H_3PO_3, foi dissolvido em água e que o volume total da solução é 50,0 mL. (a) Estime o pH desta solução. (b) Estime o pH da solução obtida se forem adicionados 5,00 mL de 0,175 M NaOH(aq) à solução de ácido fosforoso. (c) Estime o pH da solução se mais 5,00 mL de 0,175 M NaOH(aq) forem adicionados à solução da parte (b).

11.44 Suponha que 0,242 g de de ácido oxálico, $(COOH)_2$, foi dissolvido em 50,0 mL de água. (a) Estime o pH desta solução. (b) Estime o pH da solução obtida se forem adicionados 15,00 mL de 0,150 M NaOH(aq) à solução de ácido oxálico. (c) Estime o pH da solução se mais 5,00 mL da solução de NaOH(aq) forem adicionados à solução da parte (b).

11.45 Estime o pH da solução que se forma quando cada uma das seguintes soluções são adicionadas a 50,0 mL de 0,275 M Na_2HPO_4(aq): (a) 50,0 mL de 0,275 M HCl(aq); (b) 75,0 mL de 0,275 M HCl(aq); (c) 25,0 mL de 0,275 M HCl(aq)

11.46 Estime o pH da solução que se forma quando 75,0 mL de 0,0995 M Na_2CO_3(aq) é misturado com (a) 25,0 mL de 0,130 M HNO_3(aq); (b) 65,0 mL de 0,130 M HNO_3(aq).

Equilíbrios de Solubilidade

A Tabela 11.4 lista os valores dos produtos de solubilidade de sais pouco solúveis.

11.47 Determine o K_{ps} das seguintes substâncias pouco solúveis, conhecidas as suas solubilidades molares: (a) AgBr, $8{,}8 \times 10^{-7}$ $mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $PbCrO_4$, $1{,}3 \times 10^{-7}$ $mol{\cdot}L^{-1}$; (c) $Ba(OH)_2$, 0,11 $mol{\cdot}L^{-1}$; (d) MgF_2, $1{,}2 \times 10^{-3}$ $mol{\cdot}L^{-1}$.

11.48 Determine o K_{ps} das seguintes substâncias pouco solúveis, conhecidas as suas solubilidades molares: (a) AgI, 9,1 × 10–9 $mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $Ca(OH)_2$, 0,011 $mol{\cdot}L^{-1}$; (c) Ag_3PO_4, $2{,}7 \times 10^{-6}$ $mol{\cdot}L^{-1}$; (d) Hg_2Cl_2, $5{,}2 \times 10^{-7}$ $mol{\cdot}L^{-1}$.

11.49 Calcule a solubilidade molar de (a) Ag_2S; (b) CuS; (c) $CaCO_3$, em água.

11.50 Determine a solubilidade molar de (a) $PbSO_4$; (b) Ag_2CO_3; (c) $Fe(OH)_2$, em água.

11.51 A molaridade de CrO_4^{2-} em uma solução saturada de Tl_2CrO_4 é $6,3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. Qual é o K_{ps} de Tl_2CrO_4?

11.52 A solubilidade molar do hidróxido de cério(III), Ce(OH)3, é $5,2 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}. Qual é o K_{ps} do hidróxido de cério(III)?

11.53 Use os dados da Tabela 11.4 para calcular a solubilidade molar de cada uma destas substâncias pouco solúveis, na respectiva solução: (a) cloreto de prata, em 0,20 M NaCl(aq); (b) cloreto de mercúrio(I), em 0,150 M NaCl(aq); (c) cloreto de chumbo(II), em 0,025 M $CaCl^-$(aq); (d) hidróxido de ferro(II), em $2,5 \times 10^{-3}$ M $FeCl_2$(aq).

11.54 Use os dados da Tabela 11.4 para calcular a solubilidade molar de cada uma destas substâncias pouco solúveis, na respectiva solução: (a) brometo de prata, em 0,050 M NaBr(aq); carbonato de magnésio, em $1,0 \times 10^{-3}$ M Na_2CO_3(aq); (c) sulfato de chumbo(II), em 0,25 M Na_2SO_4(aq); (d) hidróxido de níquel, em 0,125 M $NiSO_4$(aq).

11.55 Qual é a molaridade de íons Ag^+ necessária para a formação de um precipitado em $1,0 \times 10^{-5}$ M NaCl(aq)? (b) Que massa (em microgramas) de $AgNO_3$ sólido precisa ser adicionada para o início da precipitação em 100. mL da solução da parte (a)?

11.56 É necessário adicionar íons iodeto para precipitar o íon chumbo(II) de 0,0020 M $Pb(NO_3)_2$(aq). (a) Que concentração (mínima) de íon iodeto é necessária para iniciar a precipitação de PbI_2? (b) Que massa (em gramas) de KI deve ser adicionada para a formação de PbI_2?

11.57 Determine o pH necessário para iniciar a precipitação de $Ni(OH)_2$ de (a) 0,060 M $NiSO_4$(aq); (b) 0,030 M $NiSO_4$(aq).

11.58 Decida se um precipitado será formado quando as seguintes soluções forem misturadas: (a) 5,0 mL de 0,10 M K_2CO_3(aq) e 1,00 L de 0,010 M $AgNO_3$(aq); (b) 3,3 mL de 1,0 M HCl(aq), 4,9 mL de 0,0030 M $AgNO_3$(aq) e água suficiente para diluir a solução até 50,0 mL.

11.59 Suponha que existam tipicamente 20 gotas de tamanho médio em 1 mL de uma solução em água. Será que ocorrerá formação de um precipitado quando 1 gota de 0,010 M NaCl(aq) for adicionada a 10 mL de (a) 0,0040 M $AgNO_3$(aq); (b) 0,0040 M $Pb(NO_3)_2$(aq)?

11.60 Imagine 20 gotas por mililitro. Será que ocorrerá formação de um precipitado se (a) 7 gotas de 0,0029 M K_2CO_3(aq) forem adicionadas a 25,0 mL de 0,0018 M $CaCl_2$(aq); (b) 10 gotas de 0,010 M Na_2CO_3 forem adicionadas a 10,0 mL de 0,0040 M $AgNO_3$(aq)?

11.61 As concentrações de íons magnésio, cálcio e níquel(II) em uma solução, em água, são iguais a 0,0010 mol·L^{-1}. (a) Em que ordem eles precipitam quando KOH sólido é adicionado? (b) Determine o pH em que cada sal precipita.

11.62 Suponha que os dois hidróxidos MOH e $M'(OH)_2$ têm $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-12}$ e que, inicialmente, os dois cátions estão presentes em uma solução na concentração 0,0010 mol·L^{-1}. Que hidróxido precipitará primeiro e em que pH, quando NaOH sólido for adicionado?

11.63 Desejamos separar os íons magnésio e os íons bário por precipitação seletiva. Qual ânion, o fluoreto ou o carbonato seria a melhor escolha para a precipitação? Por quê?

11.64 Desejamos separar os íons bário e os íons cálcio por precipitação seletiva. Qual ânion, o fluoreto ou o carbonato, seria a melhor escolha a precipitação? Por quê?

11.65 No processo de separação de íons Pb^{2+} de íons Cu^{2+}, na forma de iodatos pouco solúveis, qual é a concentração de Pb^{2+} quando Cu^{2+} começa a precipitar ao adicionar-se iodato de sódio a uma solução inicialmente 0,0010 M $Pb(NO_3)_2$ (aq) e 0,0010 M $Cu(NO_3)_2$ (aq)?

11.66 Um químico pretende separar íons bário de íons chumbo utilizando íons sulfato como o agente precipitante. (a) Que concentrações do íon sulfato são necessárias para a precipitação de $BaSO_4$ e $PbSO_4$ de uma solução que contém 0,010 M Ba^{2+}(aq) e 0,010 M Pb^{2+}(aq)? (b) Qual é a concentração de íons bário quando o sulfato de chumbo começa a precipitar?

11.67 Utilize os dados da Tabela 11.4 para calcular a solubilidade de cada uma das seguintes substâncias, pouco solúveis, em sua respectiva solução: hidróxido de alumínio em (a) pH = 7,0; (b) pH = 4,5; hidróxido de zinco em (c) pH = 7,0; (d) pH = 6,0.

11.68 Utilize os dados da Tabela 11.4 para calcular a solubilidade de cada uma das seguintes substâncias, pouco solúveis, em sua respectiva solução: hidróxido de ferro(III) em (a) pH = 11,0; (b) pH = 3,0; hidróxido de ferro(II) em (c) pH = 6,0; (d) pH = 6,0.

11.69 Examine os dois equilíbrios:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq) \quad K_{ps} = 4,0 \times 10^{-11}$$

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq) \quad K_b(F^-) = 2,9 \times 10^{-11}$$

(a) Escreva a equação química do equilíbrio total e determine a constante de equilíbrio correspondente. Determine a solubilidade de CaF_2 em (b) pH = 7,0; (c) pH = 3,0.

11.70 Examine os dois equilíbrios:

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq) \quad K_{ps} = 1,7 \times 10^{-6}$$

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq) \quad K_b(F^-) = 2,9 \times 10^{-11}$$

(a) Escreva a equação química do equilíbrio total e determine a constante de equilíbrio correspondente. Determine a solubilidade de BaF_2 em (b) pH = 7,0; (c) pH = 4,0.

11.71 Calcule a solubilidade do brometo de prata em uma solução de 0,10 M KCN(aq). Veja as Tabelas 11.4 e 11.5.

11.72 O precipitado de cloreto de prata se dissolve em solução de amônia para formar íons $Ag(NH_3)_2^+$. Qual é a solubilidade do cloreto de prata em 1,00 M NH_3 (aq)?

11.73 Você encontrou uma garrafa que contém um halogeneto de prata puro, que pode ser AgCl ou AgI. Desenvolva um teste químico simples que permita distinguir que composto estava na garrafa.

11.74 Quais dentre as seguintes substâncias, se houver alguma, irá se dissolver em 1,00 M HNO_3(aq): (a) Bi_2S_3(s); (b) FeS(s)? Fundamente sua resposta por meio de um cálculo apropriado.

11.75 Acredita-se que uma amostra de liga metálica contém prata, bismuto e níquel. Explique como determinar qualitativamente a presença dos três metais.

11.76 Zinco(II) forma facilmente o íon complexo $Zn(OH)_4^{2-}$. Explique como usar esse fato para distinguir uma solução de $ZnCl_2$ de uma solução de $MgCl_2$.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

11.77 O fármaco anfetamina, $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2$ (pK_b = 3,11), é usualmente comercializado na forma do sal de brometo de hidrogênio, $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_3^+Br^-$, porque ele é muito mais estável nesta forma sólida. Quando o fármaco é ingerido, ele chega ao estômago, que contém fluidos digestivos em pH = 1,7. Será que o fármaco permanece como $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_3^+$ ou é convertido em $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2$? Em outras palavras, qual é a razão das concentrações das duas espécies nesse pH?

11.78 As soluções comerciais de amônia concentrada em água são, normalmente, 29,9% em massa e têm densidade 0,89 $g{\cdot}cm^{-3}$. (a) Qual é a molaridade da amônia concentrada? (b) As soluções de amônia concentrada são, às vezes, chamadas de hidróxido de amônio em água. Quais são as concentrações molares relativas de NH_3 e NH_4^+ em uma solução concentrada de hidróxido de amônio? (c) Na adição de íons hidróxido a uma solução de nitrato de prata forma-se um precipitado preto-marrom de óxido de prata, Ag_2O. Sob adição de amônia concentrada, o precipitado dissolve-se, em conseqüência da formação do íon complexo $Ag(NH_3)_2^+$. Se 1,00 L de solução contém 1,00 g de $AgNO_3$, que massa de hidróxido de sódio sólido deve ser adicionada para precipitar todos os íons prata (> 99%) na forma de AgOH? Considere que a mudança de volume pode ser desprezada. (d) Qual é a menor quantidade hidróxido de amônio concentrado, em água, que deve ser adicionada para dissolver completamente a prata e ter pelo menos 99% dos íons prata na forma do íon complexo? Considere que a mudança de volume é desprezível e confirme esta hipótese no fim do cálculo.

11.79 Deseja-se preparar uma solução tampão que contenha quantidades iguais de ácido acético e acetato de sódio. Que concentração do tampão deve ser usada para impedir que o pH se altere mais do que 0,20 unidades de pH após a adição de 1,00 mL de 6,00 M HCl(aq) a 100,0 mL da solução tampão?

11.80 Qual é o pH de (a) 0,026 M $NaCH_3CO_2$(aq); (b) 0,040 M CH_3COOH(aq) (c) Quando 200. mL de 0,020 M CH_3COOH(aq) são adicionados a 150. mL da solução da parte (a), qual é o pH da solução mista?

11.81 Você precisa de 0,100 L de uma solução tampão com pH = 4,35. Na prateleira existe uma garrafa de solução tampão ácido benzóico/benzoato de sódio com pH = 3,95. O rótulo também diz [benzoato] = 0,200 M. Que massa de qual substância (ácido benzóico ou benzoato de sódio) você deveria adicionar a 0,100 L da solução tampão disponível para obter o pH desejado?

11.82 Você precisa de 0,150 L de uma solução tampão com pH = 3,00. Na prateleira existe uma garrafa de solução tampão ácido tricloro-acético/tricloro-acetato de sódio com pH = 2,95. O rótulo também diz [tricloro-acetato] = 0,200 M. Que massa de que substância (ácido tricloro-acético ou tricloro-acetato de sódio) você deveria adicionar a 0,150 L da solução tampão disponível para obter o pH desejado?

Media Link **11.83** (a) Use o Gráfico Animado *Titration of a Strong Acid with a Strong Base* para preparar o gráfico da titulação de 15,0 mL de 0,0567 M HNO_3(aq) com 0,0296 M KOH(aq). Use o gráfico para determinar (b) o volume de titulante necessário para atingir o ponto estequiométrico; (c) o pH inicial da solução ácida. (d) Qual é o pH no ponto estequiométrico?

Media Link **11.84** (a) Use o Gráfico Animado *Titration of a Strong Acid with a Strong Base* para preparar o gráfico da titulação de 20,0 mL de 0,0329 M cloreto de piridínio, $C_5H_5NH^+Cl^-$(aq) com 0,0257 M KOH(aq). Use o gráfico para determinar (b) o volume de titulante necessário para atingir o ponto estequiométrico (note que o eixo horizontal é dado em termos do volume do titulante dividido pelo volume da solução inicial de ácido); (c) o pH inicial da solução ácida. (d) Qual é o pH no ponto estequiométrico? O K_a do cloreto de piridínio é $5{,}6 \times 10^{-6}$.

NH Cl^-

Cloreto de piridínio

11.85 Uma amostra que contém 60,0 mL de 0,10 M $NaHCO_2$(aq) foi misturada com 4,0 mL de 0,070 M HCl(aq). Calcule o pH e a molaridade de HCOOH na solução mista.

11.86 Uma garrafa antiga em cujo rótulo estava escrito "NaOH 6,0 M padronizado" foi encontrada no fundo de uma prateleira do almoxarifado. Com o tempo, parte do hidróxido de sódio reagiu com o vidro e a solução não é mais 6,0 M. Para determinar sua pureza, 5,0 mL da solução foram diluídos até 100. mL e titulados até o ponto estequiométrico com 11,8 mL de 2,05 M HCl(aq). Qual é a molaridade do hidróxido de sódio da solução da garrafa?

11.87 (a) Use dados termodinâmicos para calcular a constante de acidez do ácido acético em água, em 298 K. Você precisará usar $\Delta G_f°(CH_3CO_2^-, aq) = -369{,}31$ $kJ{\cdot}mol^{-1}$. (b) Que massa de acetato de sódio deve ser adicionada a 2,5 L de 1,0 M CH_3COOH para obter uma solução tampão com pH =4,8?

11.88 (a) Use dados termodinâmicos para calcular a constante de acidez do ácido benóico em água, em 298 K. Você precisará usar $\Delta G_f°(C_6H_5CO_2^-, aq) = -269{,}2$ $kJ{\cdot}mol^{-1}$. (b) Que massa de benzoato dse sódio deve ser adicionada a 2,0 L de 1,4 M C_6H_5COOH para obter uma solução tampão com pH = 4,0?

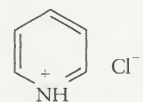
11.89 A novocaína, que é utilizada pelos dentistas como anestésico local, é uma base fraca com pK_b = 5,05. O sangue tem pH = 7,4. Qual é a razão entre as concentrações da novocaína e de seu ácido conjugado no fluxo sangüíneo?

11.90 Uma solução tampão é preparada misturando-se 50,0 mL de 0,022 M C_6H_5COOH(aq) e 20,0 mL de 0,032 M $NaC_6H_5CO_2$(aq). (a) Qual o pH da solução tampão? (b) Qual é o valor do pH e da mudança de pH após a adição de 0,054 mmol de HCl à solução tampão? (c) Qual seria a mudança de pH se 0,054 mmol HCl tivesse sido adicionado à água pura em lugar da solução tampão? (d) Qual é o valor do pH e da mudança de pH após a adição de 10,0 mL de 0,054 M HCl(aq) à solução tampão original?

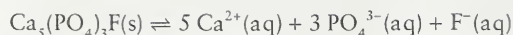
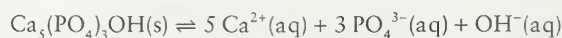
11.91 Qual é o pH de 100 mL de uma solução tampão que contém 0,150 M CH_3COOH(aq) e 0,50 M $NaCH_3CO_2$(aq), antes e depois da adição de (a) 10,0 mL de 1,2 M HCl(aq); (b) 50,0 mL de 0,094 M NaOH(aq)?

11.92 Para simular as condições do sangue, é preciso usar um sistema com tampão fosfato de pH = 7,40. Qual massa de Na_2HPO_4 deve ser adicionada a 0,500 L de 0,10 M NaH_2PO_4(aq) para preparar o tampão?

11.93 A fluoretação da água potável de uma cidade produz uma concentração de íons fluoreto próxima a 5×10^{-5} $mol{\cdot}L^{-1}$. Se a água utilizada na cidade for dura (água que contém íons Ca^{2+}), pode ocorrer precipitação de CaF_2 durante a fluoretação. Qual é a concentração máxima de íons Ca^{2+} que pode estar presente em solução para que não ocorra precipitação durante a fluoretação? Ignore a eventual protonação do F^-.

11.94 Os íons fluoreto da água potável convertem a hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$, dos dentes, em fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$. Os valores de K_{ps} dos dois compostos são $1{,}0 \times 10^{-36}$ e $1{,}0 \times 10^{-60}$, respectivamente. (a) Qual é a solubilidade molar de cada

substância? As solubilidades de equilíbrio a serem examinadas são

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) \rightleftharpoons 5\ Ca^{2+}(aq) + 3\ PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq)$$

$$Ca_5(PO_4)_3F(s) \rightleftharpoons 5\ Ca^{2+}(aq) + 3\ PO_4^{3-}(aq) + F^-(aq)$$

(b) Qual é a energia livre padrão de reação da conversão da hidroxiapatita em fluoroapatita?

11.95 Diga se Ag_2CO_3 precipita de uma solução formada por uma mistura que contém 100. mL de $1{,}0 \times 10^{-4}$ M $AgNO_3(aq)$ e 100. mL de $1{,}0 \times 10^{-4}$ M $Na_2CO_3(aq)$?

11.96 (a) Um estudante adicionou 1,36 g de $ZnCl_2$ a 500. mL de uma solução em água ajustada ao pH 8,00. Será que ocorre um precipitado de $Zn(OH)_2$? (b) Ocorreria precipitação se o pH fosse 12,00? (c) Qual é o pH mínimo necessário para garantir que praticamente todo o zinco (>99%) esteja na forma do íon complexo? O íon Zn^{2+} forma um complexo solúvel com os íons hidróxido, $Zn(OH)_4^{2-}$ cuja constante de formação é 5×10^{14}.

11.97 Uma solução tampão foi preparada por adição de 55,0 mL de 0,15 M $HNO_3(aq)$ a 45,0 mL de 0,65 M $NaC_6H_5CO_2(aq)$. Qual é a solubilidade de PbF_2 nesta solução tampão?

11.98 Uma solução tampão foi preparada por adição de 25,0 mL de 0,12 M HCl(aq) a 55,0 mL de 0,52 M $NaCH_3CO_2(aq)$. Qual é a solubilidade de BaF_2 nesta solução tampão?

11.99 Que sulfeto precipita primeiro quando íons sulfeto são adicionados a uma solução que contém concentrações iguais de CO^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}? Para CoS, $K_{ps} = 5 \times 10^{-22}$. Explique suas conclusões.

11.100 Você resolveu usar a precipitação com sulfetos para separar os íons cobre(II) dos íons manganês(II) de uma solução 0,20 M $Cu^{2+}(aq)$ e 0,20 M $Mn^{2+}(aq)$. Determine a menor concentração do íon sulfeto que provocará a precipitação de um cátion (identifique o cátion), mas não do outro.

11.101 Qual o pH de cada ponto estequiométrico da titulação de 0,20 M $H_2SO_4(aq)$ com 0,20 M NaOH(aq)?

11.102 Que volume (em litros) de uma solução saturada de sulfeto de mercúrio(II), HgS, contém em média um íon de mercúrio(II), Hg^{2+}?

11.103 Uma solução 0,010 M $Pb^{2+}(aq)$ e 0,010 M $Ag^+(aq)$. Íons cloreto são adicionados a partir de uma solução de cloreto de sódio. (a) Determine a concentração de íons cloreto necessária para a precipitação de cada cátion. (b) Que cátion precipita primeiro? (c) Qual é a molaridade do primeiro cátion a precipitar no momento do início da precipitação do segundo cátion? (d) Determine a percentagem do primeiro cátion que permanece na solução, quando o segundo cátion começa a precipitar.

11.104 Examine o equilíbrio

$$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

$$S^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + OH^-(aq)$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(aq) + OH^-(aq)$$

(a) Escreva a equação química do equilíbrio completo e determine a constante de equilíbrio correspondente. (b) Determine a solubilidade de ZnS em uma solução saturada de ZnS (0,1 m $H_2S(aq)$) ajustada a pH = 7,0. (c) Determine a solubilidade de ZnS em uma solução saturada de H_2S (0,1 M $H_2S(aq)$ ajustada a pH = 10,0.

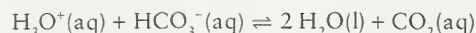
11.105 Use os dados disponíveis nas tabelas e apêndices para calcular a energia livre padrão de formação de $PbF_2(s)$.

11.106 (a) Imagine que 1,00 mol $Cu(IO_3)_2$ foi adicionado a 1,00 L de 1,00 M $Pb(NO_3)_2(aq)$. Você esperaria que os íons Pb^{2+} desloquem quantitativamente os íons Cu^{2+} (> 99,99%) para formar iodato de chumbo(II)? Por quê? Fundamente sua resposta com um cálculo. (b) Qual será a concentração de IO_3^- da solução no equilíbrio? (c) Qual é a energia livre padrão da reação entre $Cu(IO_3)_2(s)$ e 1,00 M $Pb(NO_3)_2$ (aq)?

11.107 As pedras dos rins são pequenas massas duras que se formam nos rins, usualmente a partir dos sais minerais da urina. Os oxalatos minerais são um constituinte comum das pedras dos rins. (a) Qual é a solubilidade molar do oxalato de cálcio, CaC_2O_4 ($pK_{ps} = 8{,}59$) na água? Se a concentração de íons Mg^{2+} dos fluidos liberados pelos rins é 0,020 $mol \cdot L^{-1}$ e a concentração do íon oxalato, $C_2O_4^{2-}$, é 0,035 $mol \cdot L^{-1}$, será que o oxalato de magnésio (pK_{ps} = 4,07) precipita?

11.108 O iodeto de prata é muito insolúvel em água. Um método comum de aumentar sua solubilidade é aumentar a temperatura da solução que contém o sólido. Estime a solubilidade de AgI a 85°C.

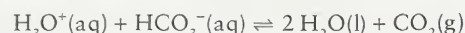
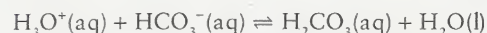
11.109 A solução tampão mais importante do sangue é formada principalmente por íons hidrogenocarbonato (HCO_3^-) e H_3O^+ em equilíbrio com água e CO_2:

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons 2\ H_2O(l) + CO_2(aq)$$

$$K = 7{,}9 \times 10^{-7}$$

Esta reação supõe que todo o H_2CO_3 produzido se decompõe completamente a CO_2 e H_2O. Suponha que 1,0 L de sangue foi removido do corpo e levado a pH = 6,1. (a) Se a concentração de HCO_3^- for 5,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$, calcule a quantidade (em mols) de CO_2 presente na solução neste pH. (b) Calcule a mudança de pH quando 0,65 µmol H_3O^+ é adicionado a esta amostra de sangue neste pH (isto é, pH = 6,1). Veja o Quadro 11.1.

11.110 O pH do sangue é mantido por um sistema tampão muito sensível que inclui principalmente o íon hidrogenocarbonato (HCO_3^-) e H^+ em equilíbrio com água e CO_2.

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons 2\ H_2O(l) + CO_2(g)$$

(a) Durante os exercícios físicos, CO_2 é produzido muito rapidamente no tecido muscular. Como os exercícios afetam o pH do sangue? (b) A hiperventilação (respiração rápida e profunda) pode ocorrer durante um esforço intenso. Como a hiperventilação afeta o pH do sangue? (c) O tratamento inicial normal para a hiperventilação e fazer o paciente respirar em um saco de papel. Explique brevemente por que este tratamento funciona e que efeito o tratamento com o saco de papel tem sobre o pH do sangue. Veja o Quadro 11.1.

Eletroquímica

12

Quais São as Idéias Importantes? A tendência que têm os elétrons de se transferir em uma reação química depende das espécies envolvidas e sua concentração. Quando o processo é espontâneo, e a redução e a oxidação ocorrem em regiões fisicamente separadas, a reação pode produzir trabalho e forçar os elétrons a percorrerem um circuito externo.

Por Que Precisamos Estudar este Assunto? Os tópicos aqui descritos poderão, um dia, liberar uma fonte praticamente inexaurível de energia limpa fornecida diariamente pelo Sol. A chave é a eletroquímica, o estudo da interação da eletricidade com as reações químicas. A transferência de elétrons de uma espécie para outra é um dos processos fundamentais que permitem a vida, a fotossíntese, as células a combustível e a purificação dos metais. Compreender como os elétrons são transferidos permite determinar modos de usar as reações químicas para gerar eletricidade e usá-la para produzir reações químicas. As medidas eletroquímicas permitem estabelecer uma escala de capacidade oxidante e redutora, e determinar o valor de quantidades termodinâmicas.

O Que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Este capítulo desenvolve a discussão sobre a termodinâmica, apresentada no Capítulo 7. Em particular, ele utiliza os conceitos de energia livre (Seção 7.12), sua relação com o trabalho máximo sem expansão (Seção 7.14), e a relação entre a energia livre de reação e o quociente de reação (Seção 9.3). Para uma revisão das reações redox, consulte a Seção K. Para preparar-se para o tratamento quantitativo da eletrólise, reveja a estequiometria, na Seção L.

A **eletroquímica** é o ramo da química que trata do uso de reações químicas espontâneas para produzir eletricidade e do uso da eletricidade para forçar as reações químicas não-espontâneas a acontecerem. A eletroquímica também fornece técnicas de monitoramento de reações químicas e de medida de propriedades das soluções, inclusive o pH de uma solução e o pK_a de um ácido. A eletroquímica também permite monitorar a atividade de nosso cérebro e nosso coração (talvez enquanto estamos tentando aprender sobre química), o pH de nosso sangue e a presença de poluentes em nossas fontes de água.

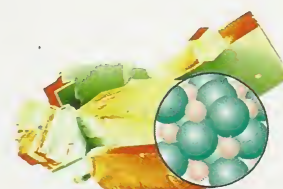
Começaremos com uma revisão das reações redox. As reações redox em água serão particularmente importantes na discussão da produção química da eletricidade, que forma a maior parte deste capítulo. Elas serão também importantes na parte final do capítulo, em que tratamos do uso da eletricidade para forçar reações químicas em solução.

REPRESENTAÇÃO DAS EQUAÇÕES REDOX

Já encontramos as reações redox na Seção K. Pode ser complicado balancear suas equações químicas, por isso, técnicas especiais foram desenvolvidas para simplificar o procedimento. Essas técnicas, que descrevemos nas Seções 12.1 e 12.2, são fundamentais para a discussão da geração de energia e da eletrólise.

12.1 Semi-reações

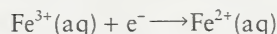
A chave para escrever e balancear as equações de reações redox é considerar os processos de redução e de oxidação separadamente. Vamos examinar primeiro a oxidação (perda de elétrons).

Para mostrar a remoção de elétrons de uma espécie que está sendo oxidada em uma reação redox, escrevemos a equação química de uma semi-reação de oxidação. Uma **semi-reação** é a reação de oxidação ou de redução considerada separadamente. Por exemplo, para mostrar a oxidação do magnésio, escrevemos:

$$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(s) + 2\,e^-$$

Uma semi-reação de oxidação é uma maneira *conceitual* de representar uma oxidação: os elétrons nunca estão realmente livres. Por exemplo, quando o oxigênio é usado para oxidar o magnésio, como ocorre quando o magnésio queima no ar, os elétrons movem-se diretamente dos átomos de magnésio para os átomos de oxigênio adjacentes. Na equação de uma semi-reação de oxidação, os elétrons perdidos sempre aparecem do lado direto da seta. Seu estado não é dado porque eles estão em trânsito e não têm um estado físico definido.

As espécies reduzida e oxidada, juntas, formam um **par redox**. No exemplo, o par redox é Mg_2^+ e Mg, e é representado por Mg_2^+/Mg. Um par redox tem sempre a forma Ox/Red, em que Ox é a forma oxidada da espécie e Red é a forma reduzida.

Também podemos escrever semi-reações para a redução (ganho de elétrons). Por exemplo, para mostrar o ganho de elétrons na redução de íons Fe_3^+ a íons Fe^{2+}, escrevemos

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$$

Esta semi-reação também é conceitual: os elétrons nunca estão realmente livres. Na equação de uma semi-reação de redução, os elétrons ganhos sempre aparecem à esquerda da seta. Neste exemplo, o par redox é Fe^{3+}/Fe^{2+}.

As semi-reações expressam as duas contribuições (oxidação e redução) de uma reação redox completa.

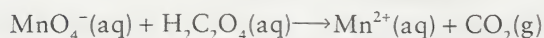
12.2 Balanceamento de Equações Redox

Nas reações, convencionou-se escrever H^+ em vez de H_3O^+.

O balanceamento das equações químicas das reações redox pode ser um verdadeiro desafio, especialmente as que ocorrem em água, que pode estar envolvida na reação, em que temos de incluir H_2O e H^+ ou OH^-. Nestes casos é mais fácil simplificar a equação separando-a nas semi-reações de oxidação e de redução. Podemos, então, balancear separadamente as semi-reações e depois somá-las, para obter a equação balanceada da reação total. Ao adicionar as equações das semi-reações, é necessário igualar o número de elétrons perdidos na oxidação e o número de elétrons usados na redução. O número de elétrons liberados na oxidação tem de ser igual ao número de elétrons ganhos na redução, porque os elétrons não são criados nem destruídos nas reações químicas. O procedimento está descrito na Caixa de Ferramentas 12.1 e ilustrado nos Exemplos 12.1 e 12.2.

EXEMPLO 12.1 Amostra de exercício: Balanceamento de uma equação redox em solução ácida

Os íons permanganato, MnO_4^-, reagem com ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, em solução aquosa ácida, para produzir íons manganês(II) e dióxido de carbono. A equação simplificada é

$$MnO_4^-(aq) + H_2C_2O_4(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g)$$ ⚠

CAIXA DE FERRAMENTAS 12.1

COMO BALANCEAR EQUAÇÕES REDOX COMPLICADAS

BASE CONCEITUAL

Ao balancear as equações redox, levamos em conta o ganho de elétrons (redução) separadamente da perda de elétrons (oxidação), escrevemos cada processo como uma semi-reação e balanceamos os átomos e as cargas. Ao combinar as semi-reações, verificamos se o número de elétrons liberados na oxidação é igual ao número de elétrons usados na reação.

PROCEDIMENTO

O procedimento geral do balanceamento da equação química de uma reação redox é trabalhar com as semi-reações.

Etapa 1 Identifique as espécies que sofrem oxidação e as que sofrem redução a partir das mudanças dos números de oxidação.

Etapa 2 Escreva as duas equações simplificadas (não-balanceadas) das semi-reações de oxidação e redução.

Etapa 3 Balanceie todos os elementos nas duas semi-reações, exceto O e H.

Etapa 4 Em solução ácida, balanceie O usando H_2O e, depois, balanceie H usando H^+. Em solução básica, balanceie O usando H_2O e balanceie, depois, H adicionando H_2O do lado de cada semi-reação em que H é necessário e OH^- do lado oposto.

Ao adicionar . . . OH^- . . . → . . . H_2O . . . a uma semi-reação, estamos efetivamente adicionando um átomo H do lado direito. Ao adicionar . . . H_2O . . . → . . . OH^- . . . , estamos efetivamente adicionando um átomo H do lado esquerdo. Note que uma molécula H_2O é adicionada para cada átomo H necessário.

Etapa 5 Balanceie as cargas elétricas adicionando elétrons do lado esquerdo nas reduções e do lado direito nas oxidações.

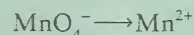
Etapa 6 Multiplique todas as espécies, em uma ou em ambas as semi-reações, pelo fator que iguale o número de elétrons nas duas semi-reações e, então, some-as.

Por fim, simplifique a equação cancelando as espécies que aparecem em ambos os lados da seta e verifique se nos dois lados os átomos e as cargas estão balanceados.

Os exemplos 12.1 e 12.2 ilustram este procedimento.

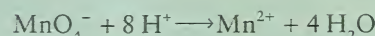
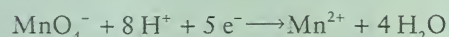
SOLUÇÃO Para balancear essa equação, use o procedimento descrito para as soluções ácidas na Caixa de Ferramentas 12.1.

Semi-reação de redução:

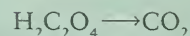
Etapa 1 Identifique as espécies que se reduzem. — O número de oxidação do Mn diminui de +7 para +2, logo, o íon MnO_4^- se reduz.

Etapa 2 Escreva a equação simplificada da redução. — $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$

Etapa 3 Balanceie todos os elementos, exceto H e O. — $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$ (Mn já está balanceado)

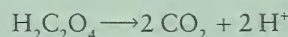
Etapa 4 Balanceie os átomos O adicionando H_2O. — $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$

Balanceie os átomos H adicionando H^+. — $MnO_4^- + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$

Etapa 5 Balanceie as cargas adicionando elétrons. — $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$

Semi-reação de oxidação:

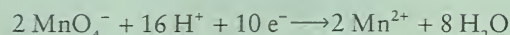
Etapa 1 Identifique as espécies que se oxidam. — O número de oxidação do carbono aumenta de +3 para +4, logo, o ácido oxálico oxida-se.

Etapa 2 Escreva a equação simplificada da oxidação. — $H_2C_2O_4 \longrightarrow CO_2$

Etapa 3 Balanceie todos os elementos, exceto H e O. — $H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,CO_2$

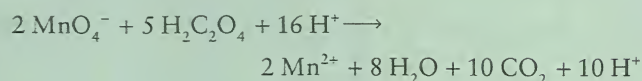
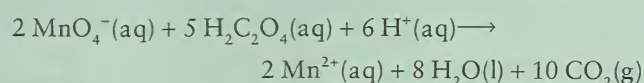
Etapa 4 Os átomos O estão balanceados. — $H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,CO_2$

Balanceie os átomos H adicionando H^+. — $H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H^+$

Etapa 5 Balanceie as cargas adicionando elétrons. — $H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$

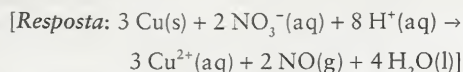
Para verificar suas equações neste ponto, certifique-se de que o número de elétrons perdidos ou ganhos em cada semi-reação é igual à variação do número de oxidação do elemento oxidado ou reduzido.

Etapa 6 Escreva a equação total. Nas semi-reações, 2 elétrons são perdidos, mas 5 são ganhos; logo, precisamos ter 10 elétrons em cada semi-reação.

Multiplique a semi-reação de redução por 2. — $2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 10\,e^- \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$

Multiplique a semi-reação de oxidação por 5. — $5\,H_2C_2O_4 \longrightarrow 10\,CO_2 + 10\,H^+ + 10\,e^-$

Adicione as duas equações e cancele os elétrons. — $2\,MnO_4^- + 5\,H_2C_2O_4 + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 10\,CO_2 + 10\,H^+$

Cancele 10 íons H^+ à esquerda e à direita e adicione os estados físicos. — $2\,MnO_4^-(aq) + 5\,H_2C_2O_4(aq) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l) + 10\,CO_2(g)$

A massa e a carga estão balanceadas, logo, esta é a equação iônica simplificada totalmente balanceada.

TESTE 12.1A O cobre reage com ácido nítrico diluído para formar nitrato de cobre(II) e o gás óxido nítrico, NO. Escreva a equação iônica simplificada da reação.

[*Resposta*: $3\,Cu(s) + 2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) \rightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$]

TESTE 12.1B Uma solução de permanganato de potássio em meio ácido reage com ácido sulfuroso, $H_2SO_3(aq)$ para formar ácido sulfúrico e íons manganês(II). Escreva a equação iônica simplificada da reação. Em solução em água, em meio ácido, H_2SO_3 está na forma de moléculas eletricamente neutras e o ácido sulfúrico está na forma de íons HSO_4^-.

EXEMPLO 12.2 Amostra de exercício: Balanceamento de uma equação redox em solução básica

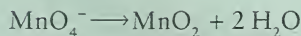
Os produtos da reação entre íons brometo e permanganato, MnO_4^-, em água em meio básico, são óxido de manganês(IV) sólido, MnO_2, e íons bromato. Balanceie a equação química da reação.

SOLUÇÃO Use o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 12.1 para uma solução básica.

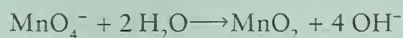
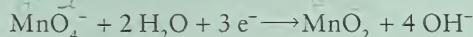
Semi-reação de redução:

Etapa 1 Identifique as espécies que se reduzem. — O número de oxidação do Mn diminui de +7, em MnO_4^-, para +4, em MnO_2, logo, o íon MnO_4^- se reduz.

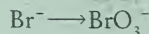
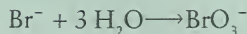
Etapa 2 Escreva a equação simplificada da redução. — $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$

Etapa 3 Os átomos Mn estão balanceados.

Etapa 4 Balanceie os átomos O adicionando H_2O. — $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2\,H_2O$

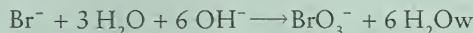
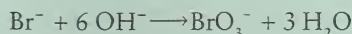
Balanceie os átomos H adicionando uma molécula H_2O do lado que precisa hidrogênio e um íon OH^- do lado oposto. — $MnO_4^- + 4\,H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2\,H_2O + 4\,OH^-$

Cancele as etapas semelhantes dos lados opostos da seta (neste caso, 2 H_2O). — $MnO_4^- + 2\,H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$

Etapa 5 Balanceie as cargas adicionando elétrons. — $MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$

Semi-reação de oxidação:

Etapa 1 Identifique as espécies que se oxidam. — O número de oxidação do bromo aumenta de −1 em Br^- para +5, em BrO_3^-, logo, Br^- oxida-se.

Etapa 2 Escreva a equação simplificada da oxidação. — $Br^- \longrightarrow BrO_3^-$

Etapa 3 Os átomos Br estão balanceados.

Etapa 4 Balanceie os átomos O adicionando H_2O. — $Br^- + 3\,H_2O \longrightarrow BrO_3^-$

Balanceie os átomos H adicionando uma molécula H_2O do lado que precisa hidrogênio e um íon OH^- do lado oposto. — $Br^- + 3\,H_2O + 6\,OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 6\,H_2Ow$

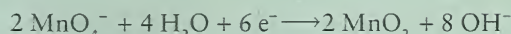
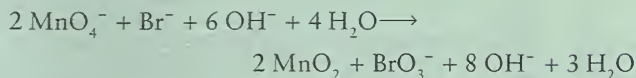
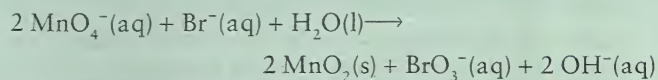
Cancele as etapas semelhantes dos lados opostos da seta (neste caso, 3 H_2O) — $Br^- + 6\,OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\,H_2O$

Etapa 5 Balanceie as cargas adicionando elétrons. — $Br^- + 6\,OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\,H_2O + 6\,e^-$

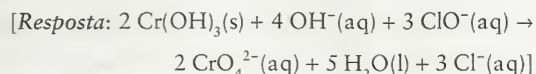
Verifique, neste ponto, se o número de elétrons perdidos ou ganhos em cada semi-reação é igual à variação do número de oxidação do elemento oxidado ou reduzido.

Etapa 6 Escreva a equação total. Como 6 elétrons são perdidos e 3 são ganhos, precisamos ter 6 elétrons em cada semi-reação.

Multiplique a semi-reação de redução por 2. — $2\,MnO_4^- + 4\,H_2O + 6\,e^- \longrightarrow 2\,MnO_2 + 8\,OH^-$

$Br^- + 6\,OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\,H_2O + 6\,e^-$

Adicione as duas equações e cancele os elétrons. — $2\,MnO_4^- + Br^- + 6\,OH^- + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,MnO_2 + BrO_3^- + 8\,OH^- + 3\,H_2O$

Cancele 3 H_2O e 6 OH^- e adicione os estados físicos — $2\,MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$

TESTE 12.2A Uma solução de íons hipoclorito, em meio alcalino, reage com hidróxido de crômio(III) sólido para dar íons cromato e íons cloreto, em água. Escreva a equação iônica simplificada da reação.

[*Resposta*: $2\,Cr(OH)_3(s) + 4\,OH^-(aq) + 3\,ClO^-(aq) \rightarrow 2\,CrO_4^{2-}(aq) + 5\,H_2O(l) + 3\,Cl^-(aq)$]

TESTE 12.2B Quando íons iodeto reagem com íons iodato em solução básica, em água, formam-se íons triiodeto, I_3^-. Escreva a equação iônica simplificada da reação. Note que o mesmo produto é obtido nas duas semi-reações.

A equação química de uma semi-reação de redução é adicionada à de uma semi-reação de oxidação para dar a equação química balanceada da reação redox total.

CÉLULAS GALVÂNICAS

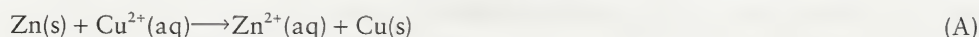
Sempre que ligamos um aparelho de CD portátil ou o computador portátil, estamos completando um circuito que permite que uma reação química ocorra em uma bateria, um exemplo de célula eletroquímica. Em geral, uma **célula eletroquímica** é um dispositivo em que uma corrente elétrica— o fluxo de elétrons através de um circuito – é produzida por uma reação química espontânea ou é usada para forçar a ocorrência de uma reação não-espontânea. Uma **célula galvânica** é uma célula eletroquímica em que uma reação química espontânea é usada para gerar uma corrente elétrica. Tecnicamente, uma "**bateria**" é uma coleção de células galvânicas unidas em série para que a voltagem produzida – sua capacidade de forçar uma corrente elétrica através de um circuito – seja a soma das voltagens de cada célula.

As células galvânicas são também conhecidas como *células voltaicas*.

O termo formal para "voltagem" é diferença de potencial, medida em volts: $1\ V = 1\ J \cdot C^{-1}$ (veja a Seção 12.4).

12.3 Estrutura das Células Galvânicas

Como pode uma reação espontânea ser usada para gerar uma corrente elétrica? Podemos começar a responder esta questão examinando a reação redox entre o metal zinco e íons cobre(II).

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (A)$$

Se colocássemos um pedaço do metal zinco em uma solução de sulfato de cobre(II) em água, veríamos uma camada do metal cobre começar a se depositar sobre a superfície do zinco (veja a Fig. K.5). Se pudéssemos acompanhar a reação no nível atômico, veríamos que, à medida que a reação ocorre, elétrons se transferem dos átomos de Zn para os íons Cu^{2+} que estão próximos na solução. Esses elétrons reduzem os íons Cu^{2+} a átomos Cu, que permanecem na superfície do zinco ou formam um depósito sólido finamente dividido no becher. O pedaço de zinco desaparece lentamente à medida que seus átomos doam elétrons e formam íons Zn^{2+} incolores que passam para a solução. Os elétrons se transferem e a energia livre do sistema cai à medida que a reação se aproxima do equilíbrio. Entretanto, embora energia seja liberada como calor, nenhum trabalho elétrico é feito.

Suponha, porém, que separamos os reagentes mas arranjamos um caminho que permite que os elétrons passem do metal zinco para os íons cobre(II). Os elétrons podem, agora, executar trabalho, por exemplo, acionar um motor elétrico, ao passar da espécie que se oxida para a espécie que se reduz. Isso é o que acontece quando a reação ocorre em uma célula galvânica. Uma célula galvânica consiste de dois **eletrodos**, ou condutores metálicos, que fazem o contato elétrico com o conteúdo da célula, e um **eletrólito**, um meio condutor iônico, dentro da célula. Em um condutor iônico, uma corrente elétrica é carregada pelo movimento dos íons. O eletrólito é tipicamente uma solução de um composto iônico em água. A oxidação ocorre em um eletrodo, onde a espécie que está sendo oxidada cede elétrons para o condutor metálico. A redução acontece no outro eletrodo, onde a espécie que está sendo reduzida coleta elétrons do condutor metálico (Fig. 12.1). Podemos imaginar a reação química total como elétrons sendo empurrados para um eletrodo e sendo puxados do outro eletrodo. Esse processo de empurra-puxa provoca um fluxo de elétrons no circuito externo que une os dois eletrodos e essa corrente pode ser usada para realizar trabalho elétrico.

Nos condutores metálicos a carga é transportada pelos elétrons. Os condutores metálicos incluem os metais e o não-metal grafita.

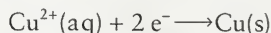
Como os elétrons se movem em um condutor iônico?

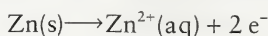
Elétrons
−
+
Oxidação
Íons
Redução
Anodo
Catodo

FIGURA 12.1 Em uma célula eletroquímica, a reação ocorre em duas regiões separadas. A oxidação acontece em um dos eletrodos (o anodo) e os elétrons liberados passam por um circuito externo até o outro eletrodo, o catodo, onde eles provocam a redução. O circuito se completa com íons que transportam a carga elétrica através da solução.

O eletrodo em que a oxidação ocorre é chamado de **anodo**. O eletrodo em que ocorre a redução é chamado de **catodo**. Os elétrons são liberados pela semi-reação de oxidação no anodo, passam pelo circuito externo e reentram na célula no catodo, no qual eles são usados na semi-reação de redução. Uma célula galvânica comercial tem o catodo marcado com o sinal + e o anodo com o sinal −.

A *célula de Daniell* é um exemplo antigo de célula galvânica que usa a oxidação do cobre pelos íons zinco, como na reação A. Ela foi inventada pelo químico britânico John Daniell, em 1836, quando o avanço da telegrafia criou a necessidade urgente de uma fonte de corrente elétrica confiável e estável. Daniell montou o arranjo mostrado na Fig. 12.2, no qual os dois reagentes estão separados. Para que os elétrons passem dos átomos Zn para os íons Cu^{2+} e permitam que a reação espontânea ocorra, eles têm de passar pelo circuito externo. Os íons Cu^{2+} convertem-se em átomos Cu no catodo através da semi-reação de redução

$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^{-} \longrightarrow Cu(s)$$

Os átomos Zn se convertem em íons Zn^{2+} no anodo através da semi-reação de oxidação

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^{-}$$

As duas soluções estão em contato através de uma parede porosa: os íons fornecidos pelo eletrólito movimentam-se entre os dois compartimentos e completam o circuito elétrico.

Animação Figura 12.1 Fluxo de corrente através de uma célula eletroquímica
Media Link

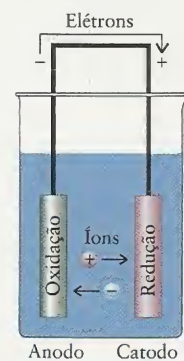
Os eletrodos na célula de Daniell são feitos dos metais envolvidos na reação. Entretanto, nem todas as reações de eletrodo envolvem diretamente um sólido condutor. Por exemplo, para usar a redução $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ em um eletrodo é necessário usar um condutor metálico quimicamente inerte, como um metal não-reativo ou a grafita, para fornecer ou remover os elétrons do compartimento do eletrodo. A platina é costumeiramente usada para o eletrodo e o gás hidrogênio é borbulhado sobre o metal imerso em uma solução que contém íons hidrogênio. Este arranjo é conhecido como *eletrodo de hidrogênio*.

Em uma célula galvânica, uma reação química espontânea retira elétrons da célula através do catodo, o sítio de redução, e os libera no anodo, o sítio de oxidação.

FIGURA 12.2 A célula de Daniell é formada por eletrodos de cobre e zinco imersos em soluções de sulfato de cobre(II) e de zinco, respectivamente. As duas soluções entram em contato através de uma barreira porosa que permite a passagem dos íons e completa o circuito elétrico.

Um coulomb é a carga liberada por uma corrente de um ampère fluindo durante um segundo: 1 C = 1 A·s.

12.4 Potencial de Célula e Energia Livre de Reação

O **potencial de célula**, E, é a medida da capacidade que tem a reação da célula de forçar elétrons através de um circuito. Uma reação com muito poder de empurrar e puxar elétrons gera um alto potencial de célula (coloquialmente, uma voltagem alta). Uma reação com pequeno poder de empurrar e puxar elétrons só gera um pequeno potencial (uma voltagem baixa). Uma bateria descarregada é uma célula em que a reação atingiu o equilíbrio, perdeu o poder de mover elétrons e tem potencial igual a zero.

A unidade SI de potencial é o **volt** (V). Um volt é definido de forma a que uma carga igual a um coulomb (1 C) atravessando uma diferença de potencial igual a um volt (1 V) libere um joule (1 J) de energia:

$$1\ \text{V}\cdot\text{C} = 1\ \text{J}$$

O potencial da célula é análogo ao potencial gravitacional. O trabalho máximo que um peso que cai pode realizar é igual a sua massa vezes a diferença de potencial gravitacional. Do mesmo modo, o trabalho máximo que um elétron pode realizar é igual a sua carga vezes a diferença de potencial elétrico que ele experimenta. Para interpretar essa idéia em termos de termodinâmica, lembre-se da Seção 7.14, em que vimos que o valor de ΔG fornece a quantidade máxima de trabalho sem expansão que pode ser obtido de um processo em temperatura e pressão constantes. Como foi então explicado, o *trabalho sem expansão* é qualquer trabalho que não resulte de uma mudança de volume. Por exemplo, o trabalho elétrico e o trabalho mecânico, como a contração muscular, são tipos de trabalhos sem expansão. Nossa tarefa imediata é encontrar uma relação entre a propriedade termodinâmica (a energia livre de uma reação) e a propriedade eletroquímica (o potencial de célula produzido pela reação).

COMO FAZEMOS ISSO?

Para encontrar a ligação entre o potencial de célula e a energia livre de reação, temos de nos lembrar que vimos, na Seção 7.14 (Eq. 21), que a energia livre de reação é o trabalho máximo sem expansão que uma reação pode realizar em pressão e temperatura constantes:

$$\Delta G_r = w_e$$

O trabalho realizado quando uma quantidade n de elétrons (em mols) atravessa uma diferença de potencial E é sua carga vezes a diferença de potencial. A carga de um elétron é $-e$. A carga por mol de elétrons é $-eN_A$, logo, a carga total é $-neN_A$. O trabalho realizado é, portanto,

$$w_e = -neN_AE$$

A constante de Faraday, F, é a magnitude da carga por mol de elétrons (o produto da carga elementar e pela constante de Avogadro N_A):

$$F = eN_A = (1{,}602\ 177 \times 10^{-19}\ \text{C}) \times [6{,}0221 \times 10^{23}(\text{mol e}^-)^{-1}]$$
$$= 9{,}6485 \times 10^4\ \text{C}\cdot(\text{mol e}^-)^{-1}$$

A constante de Faraday é normalmente abreviada como $F = 9{,}6485 \times 10^4\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$. Podemos, então, escrever a equação acima como

$$w_e = -nFE$$

Quando essa equação é combinada com a equação termodinâmica, obtemos

$$\Delta G_r = -nFE$$

O n nesta expressão é o coeficiente estequiométrico dos elétrons nas semi-reações de oxidação e redução que são combinadas para dar a equação balanceada da reação na célula.

A relação que derivamos,

$$\Delta G_r = -nFE \qquad (1)^*$$

é muito importante, porque ela relaciona as informações termodinâmicas que estivemos compilando desde o Capítulo 6 às informações eletroquímicas que estamos começando a desenvolver neste capítulo. Podemos ver da equação que, se o potencial da célula é positivo, a energia livre de reação é negativa, e a reação da célula tem a tendência espontânea de formar produtos. Se o potencial da célula é negativo, a reação *inversa* da célula é espontânea, e a reação da célula tem a tendência espontânea de formar reagentes.

Existe, porém, uma hipótese oculta na derivação da Eq. 1. O trabalho *máximo* sem expansão é obtido quando a célula é operada *reversivelmente*. Portanto, a Eq. 1 *só se aplica quando o poder de empurrar elétrons de uma célula é balanceado contra uma fonte externa de potencial*. Na prática, isso significa usar um voltímetro com resistência suficientemente alta para que a diferença de potencial seja medida sem retirar corrente. O potencial da célula nessas condições é chamado de **força eletromotriz**, fem, da célula. Daqui para diante, E sempre representará essa fem. Uma *célula de trabalho*, isto é, uma célula que produz, de fato, corrente, como a bateria de um gravador de discos compactos, produzirá um potencial menor do que o predito pela Eq. 1.

Lembre-se da definição de reversibilidade vista na Seção 6.3, que requer que a capacidade de empurrar do sistema seja equilibrada por uma força igual e oposta.

EXEMPLO 12.3 Amostra de exercício: Cálculo da energia livre de uma reação

A fem de uma célula para determinadas concentrações de íons cobre e zinco é 1,10 V. Qual é a energia livre de reação nessas condições?

SOLUÇÃO Podemos usar a Eq. 1 para determinar a energia livre de uma reação – uma quantidade termodinâmica – a partir da fem da célula, uma quantidade elétrica. A partir da equação química da reação da célula de Daniell (reação A), temos que $n = 2$.

A partir de $\Delta G_r = -nFE$,
$$\Delta G_r = -2 \times (9{,}6485 \times 10^4\,\text{C·mol}^{-1}) \times (1{,}10\,\text{V})$$
$$= -2{,}12 \times 10^5\,\text{C·V·mol}^{-1}$$

Como 1 C·V = 1 J, podemos concluir que a energia livre da reação A, nestas condições, é $-2{,}12 \times 10^2$ kJ·mol^{-1}.

TESTE 12.3A A reação que ocorre em uma célula nicad é $Cd(s) + 2\,Ni(OH)_3(s) \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,Ni(OH)_2(s)$ e a fem da célula completamente carregada é 1,25 V. Qual é a energia livre da reação? (Veja a Tabela 12.2)

[*Resposta*: −241 kJ·mol^{-1}]

TESTE 12.3B A reação que ocorre em uma célula de bateria de prata, usada em algumas câmeras e relógios de pulso, é $Ag_2O(s) + Zn(s) \rightarrow 2\,Ag(s) + ZnO(s)$ e a fem da célula quando nova é 1,6 V. Qual é a energia livre da reação? (Veja a Tabela 12.2)

Usaremos, freqüentemente, a Eq. 1 para a energia livre *padrão* de reação, $\Delta G_r°$, que se torna

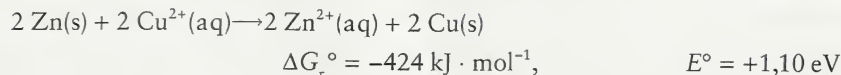
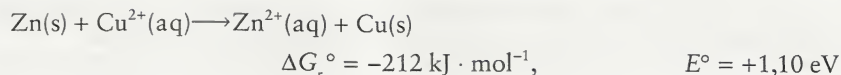
$$\Delta G_r° = -nFE° \qquad (2)^*$$

Nesta expressão, $E°$ é a **fem padrão da célula**, a fem medida quando todas as espécies participantes estão em seu estado padrão. Na prática, essa condição significa que todos os gases estão a 1 bar e os íons em 1 mol·L^{-1}. Por exemplo, para medir a fem padrão da célula de Daniell, devemos usar 1 M $CuSO_4(aq)$ e um eletrodo de cobre puro em um compartimento e 1 M $ZnSO_4(aq)$ e um eletrodo de zinco puro no outro.

O valor de $\Delta G_r°$ depende dos coeficientes estequiométricos da equação química, logo, ao multiplicar todos os coeficientes por 2, dobramos o valor de $\Delta G_r°$. Entretanto, multiplicar todos

Mais precisamente, todos os solutos deveriam ter atividade unitária, e não molaridade unitária. As atividades diferem significativamente das molaridades em uma solução de eletrólitos porque os íons interagem a grandes distâncias. Entretanto, ignoramos aqui essa complexidade.

os coeficientes por 2 também dobra o valor de n e $E° = -\Delta G_r°/nF$ não se altera. Em outras palavras, embora a energia livre da reação mude quando a equação química é multiplicada por um fator, $E°$ não se altera:

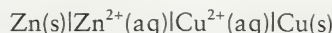
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$
$$\Delta G_r° = -212\ kJ \cdot mol^{-1}, \qquad E° = +1{,}10\ eV$$
$$2\ Zn(s) + 2\ Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2\ Zn^{2+}(aq) + 2\ Cu(s)$$
$$\Delta G_r° = -424\ kJ \cdot mol^{-1}, \qquad E° = +1{,}10\ eV$$

Uma conseqüência prática desta conclusão é que a fem produzida por uma célula é independente do tamanho da célula. Para obter um potencial superior ao previsto pela Eq. 1, temos de construir uma bateria ligando as células em série. O potencial é, então, a soma dos potenciais das células isoladas (veja na Seção 12.15 alguns exemplos).

A fem da célula e a energia livre de reação estão relacionados pela Eq. 1 ($\Delta G_r = -nFE$) e seus valores padrão pela Eq. 2 ($\Delta G_r° = -nFE°$). A magnitude da fem não depende de como a equação química é escrita.

12.5 Notação das Células

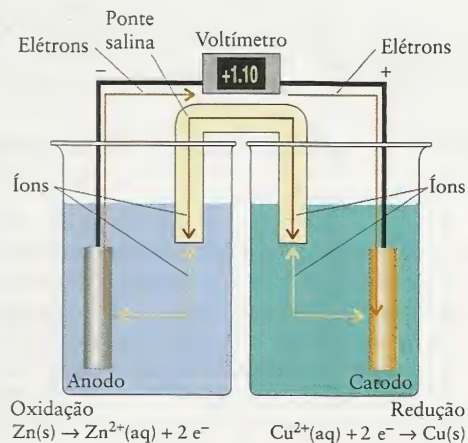
Os químicos usam uma notação especial para especificar a estrutura dos compartimentos dos eletrodos de células galvânicas. Os dois eletrodos na célula de Daniell, por exemplo, são descritos como $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)$ e $Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$. Cada linha vertical representa uma interface entre as fases, neste caso, entre o metal sólido e os íons em solução.

Descrevemos simbolicamente a estrutura de uma célula com o auxílio de um **diagrama de célula**, através das convenções da IUPAC, usadas por cientistas de todo o mundo. O diagrama da célula de Daniell, por exemplo, é

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)|Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

Na célula de Daniell, as soluções de sulfato de zinco e de sulfato de cobre(II) se encontram dentro da barreira porosa para completar o circuito. Entretanto, quando íons diferentes se misturam, eles podem afetar a voltagem da célula. Para impedir a mistura das soluções, os químicos usam uma **ponte salina** para unir os dois compartimentos de eletrodo e completar o circuito elétrico. Uma ponte salina típica é um gel contendo uma solução salina concentrada em água, colocada em um tubo em U invertido (Fig. 12.3). A ponte permite o fluxo de íons e completa o circuito elétrico, mas os íons são escolhidos de forma a não afetar a reação da célula (usa-se freqüentemente KCl). Em um diagrama de célula, a ponte salina é indicada por duas barras verticais (||) e o arranjo da Figura 12.3 é escrito como

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

As medidas em células galvânicas (exceto as células de trabalho) devem ser feitas sem retirar corrente. Cada interface está em um estado de equilíbrio dinâmico, com os íons fluindo nas

FIGURA 12.3 Os elétrons deixam a célula galvânica pelo anodo (–), atravessam o circuito externo e reentram na célula pelo catodo (+). A fonte de elétrons é a oxidação no anodo. Os elétrons passam pelo circuito externo e provocam a redução no catodo. O circuito se completa dentro da célula pela migração dos íons através da ponte salina. Não se usa a ponte salina na célula de trabalho (uma célula usada para a produção de corrente). Quando a fem da célula é medida não existe fluxo de corrente. O voltímetro mede a tendência dos elétrons em fluir de um eletrodo para o outro.

duas direções em cada extremidade da ponte salina e os elétrons fluindo em ambas as direções na interface metal/solução de cada eletrodo, porém sem que haja migração *líquida* de carga em nenhuma interface.

No diagrama da célula, qualquer compontente metálico inerte de um eletrodo é escrito como o componente mais externo daquele eletrodo. Por exemplo, um eletrodo de hidrogênio construído com platina é descrito como $H^+(aq)|H_2(g)|Pt(s)$ quando ele está à direita e como $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)$ quando está à esquerda. Um eletrodo formado por um fio de platina mergulhado em uma solução contendo ferro(II) e ferro(III) é descrito como $Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)|Pt(s)$ ou $Pt(s)|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)$. Neste caso, as espécies oxidada e reduzida estão na mesma fase e usa-se uma vírgula e não uma linha para separá-los. Pares de íons em solução são normalmente escritos na ordem Ox,Red.

Quando é importante enfatizar o arranjo espacial de um eletrodo, a ordem pode indicar este arranjo, como em $Pt(s)|Cl_2(g)|ClO^-(aq)$.

TESTE 12.4A Escreva o diagrama de uma célula que tem um eletrodo de hidrogênio, à esquerda, e um eletrodo de ferro(II)-ferro(III), à direita. Os dois compartimentos de eletrodos estão ligados por uma ponte salina.

[*Resposta*: $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)|Pt(s)$]

TESTE 12.4B Escreva o diagrama de uma célula que tem um eletrodo formado por um fio de manganês mergulhado em uma solução de íons manganês(II), à esquerda, uma ponte salina e um eletrodo cobre (II)-cobre(I) com um fio de platina, à direita.

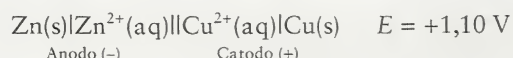
O diagrama da célula é escrito de forma a corresponder à reação particular que ocorre da célula, não à forma como a célula é montada no laboratório. Portanto, a célula de Daniell pode ser descrita como

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s) \quad \text{ou} \quad Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Zn^{2+}(aq)|Zn(s)$$

Entretanto, as duas descrições correspondem a modos diferentes de escrever a reação da célula e, portanto, aos sinais diferentes que devem ser usados para descrever a fem da célula.

Como já vimos, a fem de uma célula é medida com um voltímetro eletrônico (Fig. 12.4). Nós identificamos o catodo determinando qual é o terminal positivo. Se o catodo é o eletrodo que colocamos à direita *no diagrama da célula*, então, por convenção, a fem da célula descrita pelo diagrama de célula é registrado como sendo positivo, como em

Antigamente, a fem era medida com um aparelho chamado *potenciômetro*, mas os equipamentos eletrônicos são mais confiáveis e fáceis de interpretar.

$$\underset{\text{Anodo }(-)}{Zn(s)|Zn^{2+}(aq)}||\underset{\text{Catodo }(+)}{Cu^{2+}(aq)|Cu(s)} \qquad E = +1{,}10\text{ V}$$

(A fem depende das concentrações dos íons, como veremos adiante. Aqui, registramos o valor observado quando as duas soluções têm concentrações iguais de cátions.) Neste caso, pode-se imaginar que os elétrons tendem a atravessar o circuito da esquerda da célula, como escrita, (o anodo) para a direita (o catodo). Entretanto, se o catodo é o eletrodo que colocamos *à esquerda* do diagrama de célula, a fem da célula é registrada como sendo negativa, como em

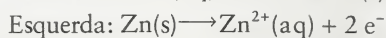
$$\underset{\text{Catodo }(+)}{Cu(s)|Cu^{2+}(aq)}||\underset{\text{Anodo }(-)}{Zn^{2+}(aq)|Zn(s)} \qquad E = -1{,}10\text{ V}$$

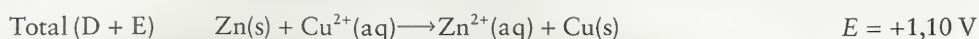
FIGURA 12.4 O potencial de célula é medido com um voltímetro eletrônico, um aparelho construído para usar uma quantidade de corrente desprezível, o que faz com que a célula não se altere durante a medida. O visor mostra um valor positivo quando o terminal + do medidor está ligado ao catodo da célula galvânica. A ponte salina completa o circuito elétrico dentro da célula.

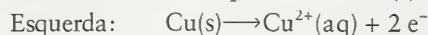
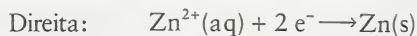
Media Link **Animação** Figura 12.4 Célula galvânica

Em resumo, o sinal da fem registrado de acordo com o diagrama da célula é igual ao do eletrodo que está à direita no diagrama. Pode-se imaginar que o sinal + do catodo indica onde os elétrons tendem a *entrar* na célula a partir do circuito externo e que o sinal – indica onde os elétrons tendem a *deixar* a célula.

Um determinado diagrama de célula corresponde a uma forma específica de escrever a reação da célula correspondente. *Para escrever a reação da célula que corresponde a um determinado diagrama de célula*, supomos que o eletrodo que está à direita no diagrama é o sítio de redução e que o eletrodo que está à esquerda é o sítio de oxidação, e, então, escrevemos as semi-reações correspondentes. Assim, para $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$, as semi-reações são

Direita: $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$
Esquerda: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$

Para obter a reação total da célula, adicionamos as duas semi-reações:

Total (D + E) $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ $E = +1{,}10\ V$

Como $E > 0$ e, portanto, $\Delta G_r < 0$ para esta reação, a reação da célula, como escrita, é espontânea para as concentrações de íons escolhidas. Para a forma alternativa de escrever o diagrama de célula, $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Zn^{2+}(aq)|Zn(s)$, escreveríamos

Direita: $Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$
Esquerda: $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$
Total (D + E): $Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow Zn(s) + Cu^{2+}(aq)$ $E = -1{,}10\ V$

Como $E < 0$ e, portanto, $\Delta G_r > 0$, o *inverso* da reação da célula, como foi escrita, é espontânea para as concentrações de íons escolhidas.

O procedimento geral para escrever a equação química da reação que corresponde a um determinado diagrama de célula está descrito na Caixa de Ferramentas 12.2

EXEMPLO 12.4 Amostra de exercício: Escrever uma reação de célula

Escreva a reação da célula $Pt(s)|H_2(g)|HCl(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$.

SOLUÇÃO Seguiremos o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 12.2:

Etapa 1 Escreva a equação da redução no eletrodo à direita. $Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq)$

Etapa 2 Escreva a equação da oxidação no eletrodo à esquerda. $\frac{1}{2}\,H_2(g) \longrightarrow H^+(aq) + e^-$

Etapa 3 Para balancear os elétrons, multiplique a semi-reação de oxidação por 2. $H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$

Adicione as duas semi-reações. $Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) + 2\,H^+(aq)$

Se as concentrações da célula, como foram escritas, levarem a uma fem positiva (isto é, o eletrodo mercúrio/cloreto de mercúrio(I) é positivo), então a reação como foi escrita é espontânea. Se as concentrações levarem a uma fem negativa (isto é, o eletrodo de hidrogênio é positivo), então o inverso da reação que derivamos é espontânea.

CAIXA DE FERRAMENTAS 12.2

COMO ESCREVER A REAÇÃO DE CÉLULA DE UM DIAGRAMA DE CÉLULA

BASE CONCEITUAL

Um diagrama de célula corresponde a uma reação de célula específica, na qual o eletrodo que está à direita é tratado como o sítio de redução, e o eletrodo que está à esquerda como o sítio de oxidação. O sinal da fem indica se a reação resultante é espontânea na direção escrita ($E > 0$) ou se a reação inversa é espontânea ($E < 0$).

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Escreva a equação do eletrodo à direita do diagrama da célula como uma semi-reação de redução.

Etapa 2 Escreva a equação do eletrodo à esquerda do diagrama da célula como uma semi-reação de oxidação.

Etapa 3 Multiplique uma das equações, ou as duas, pelo fator necessário para tornar idênticos o número de elétrons de cada lado e, então, adicione as duas equações.

Se a fem da célula for positiva, a reação será espontânea no sentido escrito. Se a fem for negativa, a reação inversa será espontânea.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 12.4.

TESTE 12.5A (a) Escreva a equação química da reação que corresponde à célula $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Co^{3+}(aq), Co^{2+}(aq)|Pt(s)$. (b) Sabendo que a fem da célula é positiva, será que a reação da célula é espontânea tal como ela está escrita?

[*Resposta*: (a) $H_2(g) + 2\ Co^{3+}(aq) \rightarrow 2\ H^+(aq) + 2\ Co^{2+}(aq)$; (b) sim]

TESTE 12.5B (a) Escreva a equação química da reação que corresponde à célula $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|HCl(aq)||Hg_2(NO_3)_2(aq)|Hg(l)$. (b) Sabendo que a fem da célula é positiva, será que a reação da célula é espontânea tal como ela está escrita?

Descreve-se um eletrodo representando-se as interfaces entre as fases por uma linha vertical. Um diagrama de célula mostra o arrranjo físico das espécies e interfaces, com a ponte salina sendo indicada por uma linha dupla vertical. O sinal da fem é igual ao do eletrodo que está à direita no diagrama de célula. O sinal positivo da fem indica que a reação, como está escrita, é espontânea.

12.6 Potenciais Padrão de Eletrodo

Existem milhares de células galvânicas possíveis e, em conseqüência, milhares de potenciais padrão de células. Ao invés de ter de estudar todas essas diferentes células, é muito mais simples estudar o número muito inferior de eletrodos que são combinados para formar as células. Em condições padrão (todos os solutos estão presentes em 1 $mol \cdot L^{-1}$ e todos os gases em 1 bar), podemos imaginar que cada eletrodo tem uma contribuição característica, chamada de **potencial padrão**, $E°$. O potencial padrão mede o poder de puxar elétrons de um único eletrodo. Em uma célula galvânica, os eletrodos puxam em direções opostas e o poder total da célula de puxar elétrons, a fem padrão da célula, é a *diferença* entre os potenciais padrão dos dois eletrodos (Fig.12.5). Essa diferença é sempre escrita como

O potencial padrão é também chamado de *potencial padrão de eletrodo*. Como eles são sempre escritos para as semi-reações de redução, algumas vezes são chamados de *potenciais padrão de redução*.

$$E° = E°(\text{eletrodo à direita do diagrama de célula}) - E°(\text{eletrodo à esquerda do diagrama de célula}) \quad (3a)$$

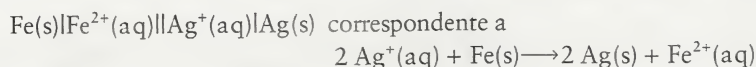
ou, abreviadamente,

$$E° = E_D° - E_E° \quad (3b)$$

Se $E° > 0$, a reação da célula correspondente é espontânea nas condições padrão e o eletrodo da direita do diagrama da célula serve como catodo. Por exemplo, no caso da célula

Outra maneira de dizer "espontâneo em condições padrão" é $K > 1$ para a reação (lembre-se da Seção 9.3).

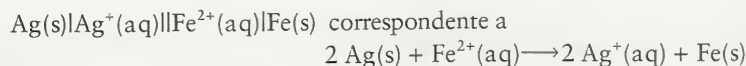
$Fe(s)|Fe^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$ correspondente a

$$2\ Ag^+(aq) + Fe(s) \longrightarrow 2\ Ag(s) + Fe^{2+}(aq)$$

podemos escrever

$$E° = E°(Ag^+/Ag) - E°(Fe^{2+}/Fe)$$

e encontramos que $E° = +1{,}24$ V, em 25°C. Como $E° > 0$, a reação da célula é espontânea em condições padrão e o metal ferro pode reduzir íons prata. Se tivéssemos escrito a célula na ordem oposta,

$Ag(s)|Ag^+(aq)||Fe^{2+}(aq)|Fe(s)$ correspondente a

$$2\ Ag(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2\ Ag^+(aq) + Fe(s)$$

teríamos escrito

$$E° = E°(Fe^{2+}/Fe) - E°(Ag^+/Ag)$$

e teríamos encontrado $E° = -1{,}24$ V. Nós teríamos concluído que, nas condições padrão, o inverso da reação da célula é espontâneo.

O problema com a compilação de uma lista de potenciais padrão é que só conhecemos o potencial *total* da célula, não a contribuição de cada eletrodo. Um voltímetro colocado entre os dois eletrodos de uma célula galvânica mede a *diferença* entre os potenciais e não os valores de cada um deles. Para obter os valores numéricos dos potenciais padrão, temos de estabelecer arbitrariamente que o potencial padrão de um eletrodo em particular, o eletrodo de hidrogênio, é igual a zero em todas as temperaturas:

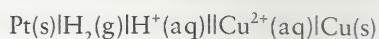
$$2\ H^+(g) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E° = 0$$

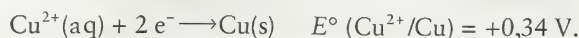
FIGURA 12.5 A fem da célula pode ser entendida como sendo a diferença entre os potenciais produzidos pelos dois eletrodos.

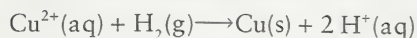
Na notação do par redox, $E°(H^+/H_2) = 0$, em todas as temperaturas. O eletrodo de hidrogênio em seu estado padrão, com o gás hidrogênio em 1 bar e a concentração de íons hidrogênio igual a 1 mol·L^{-1} (isto é, atividade unitária), é chamado de **eletrodo padrão de hidrogênio** (EPH). O eletrodo padrão de hidrogênio é, então, usado para definir o potencial padrão de qualquer outro eletrodo:

> O potencial padrão de um par é a fem padrão de uma célula (inclusive o sinal) na qual o par forma o eletrodo à direita do diagrama de célula e o eletrodo de hidrogênio forma o eletrodo à esquerda do diagrama de célula.

Por exemplo, para a célula

$$Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

encontramos que a fem padrão é 0,34 V, com o eletrodo de cobre no catodo, logo, $E° = +0,34$ V. Como a contribuição do eletrodo de hidrogênio para a fem padrão da célula é zero, a fem é atribuída totalmente ao eletrodo de cobre e podemos escrever

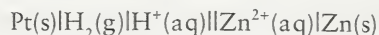
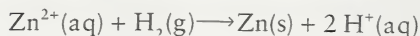
$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E°\,(Cu^{2+}/Cu) = +0,34\text{ V}.$$

Podemos levar esta análise um pouco mais adiante. Como a reação da célula

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(aq)$$

é espontânea na direção indicada (em condições padrão), podemos considerar a capacidade de oxidação de $Cu^{2+}(aq)$, representada pela semi-reação $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$, como sendo maior do que a capacidade de oxidação de $H^+(aq)$, representada pela semi-reação $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$, porque, senão, o inverso da reação da célula teria sido a reação espontânea. Conseqüentemente, os íons Cu^{2+} podem ser reduzidos ao metal cobre pelo gás hidrogênio em condições padrão. Em geral, *quanto mais positivo for o potencial, maior será o poder de puxar elétrons da semi-reação de redução e, portanto, mais forte o poder de oxidação do par redox* (Fig. 12.6).

Vejamos, agora, a célula

$$Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Zn^{2+}(aq)|Zn(s)$$

e a reação da célula correspondente

$$Zn^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Zn(s) + 2\,H^+(aq)$$

Como a fem padrão medida é 0,76 V e o eletrodo de hidrogênio é o catodo, esta fem é registrada como −0,76 V. Como toda a fem é atribuída ao eletrodo de zinco, podemos escrever

$$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E°\,(Zn^{2+}/Zn) = -0,76\text{ V}$$

O potencial padrão negativo significa que o eletrodo Zn^{2+}/Zn é o anodo em uma célula em que o outro eletrodo é H^+/H_2 e, portanto, o inverso da reação da célula, especificamente

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Será que os cátions têm de estar em contato com o eletrodo para serem reduzidos?

(a) Oxidante fraco
(b) Oxidante forte
e^-
+1 V
+2 V
Catodo
Redução

FIGURA 12.6 (a) Um par com pequeno potencial positivo tem pouco poder de puxar elétrons (é um fraco aceitador de elétrons) em relação aos íons hidrogênio e, portanto, é um agente oxidante fraco. (b) Um par com grande potencial positivo tem muito poder de puxar elétrons (é um forte aceitador de elétrons) e é um agente oxidante forte.

Media Link — Animação — Figura 12.6 Redução no catodo

é espontâneo em condições padrão. Podemos concluir que a capacidade de redução de Zn(s) na semi-reação $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$ é maior do que a capacidade de redução de $H_2(g)$ na semi-reação $H_2(g) \rightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$, porque, senão, a reação da célula seria espontânea na direção oposta. Em outras palavras, o metal zinco é um agente redutor mais forte do que o hidrogênio em condições padrão. Conseqüentemente, o metal zinco pode reduzir íons H^+ em solução ácida a gás hidrogênio nas condições padrão. Em geral, *quanto mais negativo for o potencial, maior será o poder de doação de elétrons da semi-reação de oxidação e, portanto, mais forte é o poder de redução do par redox* (Fig. 12.7).

A Tabela 12.1 apresenta vários potenciais padrão medidos em 25°C (a única temperatura que usaremos). Uma lista maior pode ser encontrada no Apêndice 2B. Os potenciais padrão dos elementos variam de forma complicada na Tabela Periódica (Fig. 12.8). Entretanto, os mais negativos – as espécies com maior poder redutor – são normalmente encontrados do lado esquerdo da Tabela Periódica, e os mais positivos – as espécies com maior poder oxidante – são encontrados próximo ao canto direito superior.

Observe que, no Apêndice 2B, os potenciais padrão estão listados pelo valor numérico em ordem alfabética, para facilitar a sua consulta

(a) Redutor fraco — −1 V — e^- — Anodo — Oxidação

(b) Redutor forte — −2 V — e^- — Anodo — Oxidação

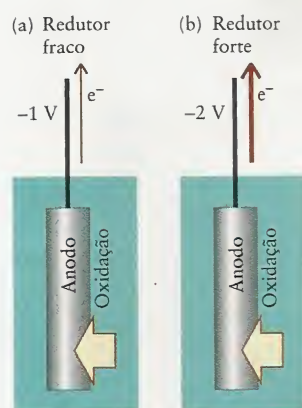



FIGURA 12.7 (a) Um par com pequeno potencial negativo tem pouco poder de empurrar elétrons (é um fraco doador de elétrons) em relação aos íons hidrogênio e, portanto, é um agente redutor fraco. (b) Um par com um grande potencial negativo tem muito poder de empurrar elétrons (é um forte doador de elétrons) e é um agente redutor forte.

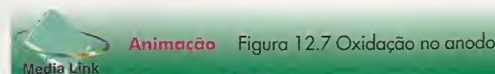
Media Link **Animação** Figura 12.7 Oxidação no anodo

Quando os átomos de metal de um eletrodo são oxidados, eles perdem seus elétrons antes ou depois de deixar o eletrodo?

TABELA 12.1 Potenciais Padrão em 25°C*

Espécie	Semi-reação de redução	$E°$ (V)
A forma oxidada é fortemente oxidante		
F_2/F	$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+2,87
Au^+/Au	$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s)$	+1,69
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3}(aq)$	+1,61
$MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}, H_2O$	$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	+1,51
Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl(aq)$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}, H_20$	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	+1,33
$O_2, H^+/H_2O$	$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,23; +0,82 em pH = 7
Br_2Br^-	$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	+1,09
$NO_3^-, H^+/NO, H_2O$	$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	+0,96
Ag^+/Ag	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,80
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77
I_2/I^-	$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I(aq)$	+0,54
$O_2, H_2O/OH^-$	$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$	+0,40; +0,82 em pH = 7
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,34
$AgCl/Ag, Cl^-$	$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
H^+/H_2	$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0, por definição
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,04
$O_2, H_2O/HO_2^-, OH^-$	$O_2(g) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow HO_2^-(aq) + OH^-(aq)$	−0,08
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0,13
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0,14
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,44
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0,76

TABELA 12.1 Potenciais Padrão, em 25°C* (*continuação*)

Espécie	Semi-reação de redução	$E°$ (V)
H_2O/H_2, OH^-	$2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + OH^-(aq)$	−0,83; −0,42 em pH=7
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq) + 3\ e^- \longrightarrow Al(s)$	−1,66
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2,36
Na^+/Na	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2,71
K^+/K	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2,93
Li^+/Li	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3,05
A forma reduzida é fortemente redutora		

*Para uma tabela mais abrangente, veja o Apêndice 2B

	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
1	H 0							He
2	Li −3,05	Be −1,85	B	C	N	O +1,23	F +2,87	Ne
3	Na −2,71	Mg −2,36	Al −1,66	Si	P	S −0,48	Cl +1,36	Ar
4	K −2,93	Ca −2,87	Ga −0,49	Ge	As	Se −0,67	Br +1,09	Kr
5	Rb −2,93	Sr −2,89	In −0,34	Sn −0,14	Sb	Te −0,84	I +0,54	Xe
6	Cs −2,92	Ba −2,91	Tl −0,34	Pb −0,13	Bi +0,20	Po	At	Rn
7	Fr	Ra −2,92						

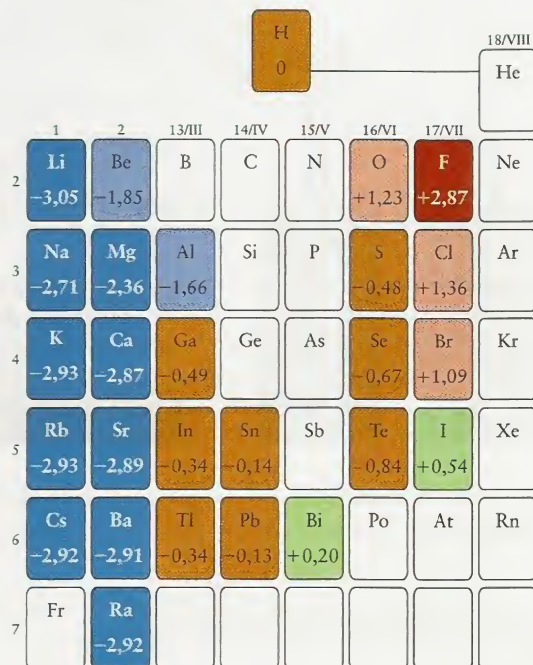
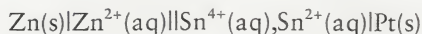



FIGURA 12.8 Variação dos potenciais padrão nos grupos principais da Tabela Periódica. Observe que os valores mais negativos ocorrem no bloco *s* e que os mais positivos estão próximos ao flúor.

EXEMPLO 12.5 Amostra de exercício: Determinação do potencial padrão de um eletrodo

Pode-se determinar o potencial padrão de um eletrodo medindo a fem de uma célula padrão na qual o outro eletrodo tem um potencial padrão conhecido. O potencial padrão de um eletrodo de zinco é −0,76 V e a fem padrão da célula

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)|Pt(s)$$

é +0,91 V. Qual é o potencial padrão do eletrodo Sn^{4+}/Sn^{2+}?

SOLUÇÃO Como vimos na equação 3, a diferença dos potenciais padrão $E_D° - E_E°$ é igual à fem padrão da célula:

$$E° = E°(Sn^{4+}/Sn^{2+}) - E°(Zn^{2+}/Zn) = +0{,}91\ V$$

Portanto,

$$E°(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = E° + E°(Zn^{2+}/Zn) = 0{,}91\ V - 0{,}76\ V = +0{,}15\ V$$

TESTE 12.6A O potencial padrão do eletrodo Ag^+/Ag é + 0,80 V, e a fem padrão da célula $Pt(s)|I^2(s)|I^-(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$ é +0,26 V à mesma temperatura. Qual é o potencial padrão do eletrodo I_2/I^-?

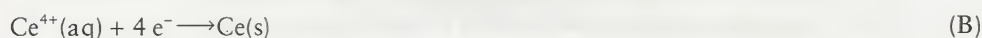
[*Resposta*: +0,54 V]

TESTE 12.6B O potencial padrão do eletrodo Fe^{2+}/Fe é −0,44 V e a fem padrão da célula $Fe(s)|Fe^{2+}(aq)||Pb^{2+}(aq)|Pb(s)$ é 0,31 V. Qual é o potencial padrão do eletrodo Pb^{2+}/Pb?

Em alguns casos, as tabelas de dados disponíveis não contêm o potencial padrão em que estamos interessados, mas têm valores muito próximos para o mesmo elemento. Por, exemplo, podemos desejar o potencial padrão do par Ce^{4+}/Ce, mas só conhecemos os valores dos pares Ce^{3+}/Ce e Ce^{4+}/Ce^{3+}. Nestes casos, o potencial padrão de um par não pode ser determinado por adição ou subtração direta dos potenciais padrão. Podemos, porém, calcular os valores de $\Delta G_r°$ de cada semi-reação e combiná-los para obter o $\Delta G_r°$ da semi-reação desejada. Em seguida, podemos converter o valor de $\Delta G_r°$ no potencial padrão correspondente usando a Eq. 2.

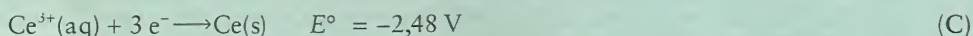
EXEMPLO 12.6 Cálculo do potencial padrão de um par a partir de dois pares relacionados

Use a informação do Apêndice 2B para determinar o potencial padrão do par redox Ce^{4+}/Ce, para o qual a semi-reação de redução é

$$Ce^{4+}(aq) + 4\,e^- \longrightarrow Ce(s) \qquad (B)$$

ESTRATÉGIA Use a lista alfabética do Apêndice 2B para achar semi-reações que possam ser combinadas para dar a semi-reação desejada. Combine essas semi-reações e suas energias livres de reação. Converta as energias livres em potenciais padrão usando a Eq. 2 e simplifique as expressões obtidas.

SOLUÇÃO A partir dos dados do Apêndice 2B, podemos escrever

$$Ce^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Ce(s) \qquad E° = -2{,}48\text{ V} \qquad (C)$$

$$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq) \qquad E° = +1{,}61\text{ V} \qquad (D)$$

Como adicionamos as duas semi-reações para gerar a semi-reação total (reação B), adicionamos as energias livres de reação para obter a energia livre da reação total:

$$\Delta G_r°(B) = \Delta G_r°(C) + \Delta G_r°(D)$$

Depois, usamos a Eq. 2 para converter $\Delta G_r°$ em $E°$:

$$-4FE°(B) = -3FE°(C) + (-FE°(D))$$

Cancelando a constante de Faraday e rearranjando a expressão para derivar $E°$ da semi-reação total:

$$E°(B) = \frac{3E°(C) + E°(D)}{4} = \frac{3(-2{,}48\text{ V}) + 1{,}61\text{ V}}{4} = -1{,}46\text{ V}$$

Note que esse valor não é igual à soma dos potenciais das semi reações C e D.

TESTE 12.7A Use os dados do apêndice 2B para calcular o potencial padrão do par $Au^{3+}(aq)/Au^{+}(aq)$.

[*Resposta*: + 1,26 V]

TESTE 12.7B Use os dados do apêndice 2B para calcular o potencial padrão do par $Mn^{3+}(aq)/Mn(s)$.

O potencial padrão de um eletrodo é a fem padrão de uma célula em que o eletrodo à esquerda do diagrama de célula é um eletrodo de hidrogênio. Um metal com potencial padrão negativo tem a tendência termodinâmica de reduzir íons hidrogênio em solução. Os íons de um metal que têm potencial padrão positivo tendem a ser reduzidos pelo gás hidrogênio.

12.7 Série Eletroquímica

Quando os pares redox são ordenados segundo os potenciais padrão, temos uma lista de agentes oxidantes e redutores ordenados de acordo com sua força. Como vimos, *quanto mais negativo for o potencial padrão de um par, maior será sua força como redutor.* Só uma espécie com um potencial negativo pode reduzir os íons hidrogênio em condições padrão. Um par

Oxidante forte

Não podem reduzir H^+

0 H^+/H_2

Potencial padrão →

Podem reduzir H^+

Redutor forte

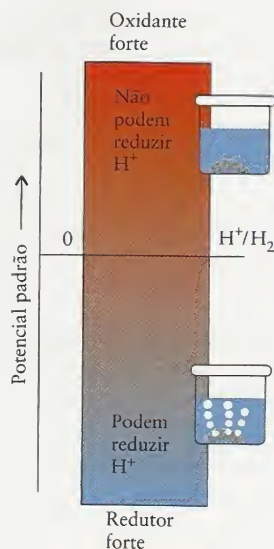



FIGURA 12.9 Significado do potencial padrão. Somente pares com potenciais padrão negativos (que ficam, portanto, abaixo do hidrogênio na série eletroquímica) podem reduzir os íons hidrogênio nas condições padrão. O poder de redução cresce à medida que o potencial padrão fica mais negativo.

com um potencial positivo, como Au^{3+}/Au, não pode reduzir os íons hidrogênio em condições padrão (Fig. 12.9).

A Tabela 12.1, vista como uma tabela de forças relativas dos agentes oxidantes e redutores, é chamada de **série eletroquímica**. As espécies que estão à esquerda, em cada equação da Tabela 12.1, são agentes oxidantes em potencial. Elas podem, porém, ser também reduzidas. As espécies à direita das equações são agentes redutores em potencial. Uma espécie oxidada da lista (à esquerda da equação) tem tendência a oxidar as espécies reduzidas que ficam abaixo dela. Por exemplo, os íons Cu^{2+} oxidam o metal zinco. Uma espécie reduzida (à direita na equação) tem tendência a reduzir uma espécie oxidada que fica acima dela. Por exemplo, o metal zinco reduz os íons H^+.

Quanto mais alta for a posição de uma substância à esquerda da equação na Tabela 12.1, maior a sua força como oxidante. Por exemplo, F_2 é um agente oxidante forte e o Li^+ é um agente oxidante muito fraco. Segue-se, também, que *quanto menor for o potencial padrão, maior será a força de redução da espécie reduzida do lado direito da equação na Tabela 12.1.* Por exemplo, o metal lítio é o agente redutor mais forte da tabela.

TESTE 12.8A Será que o chumbo pode produzir o metal zinco a partir de uma solução de sulfato de zinco em água nas condições padrão?

[*Resposta*: Não, porque o chumbo está acima do zinco na Tabela 12.1.]

TESTE 12.8B Será que o gás cloro pode oxidar a água a gás oxigênio em meio básico sob condições padrão?

Podemos usar a série eletroquímica para predizer se a tendência termodinâmica é que uma reação ocorra. Uma reação de célula que é espontânea em condições padrão (isto é, $K > 1$) tem $\Delta G_r° < 0$ e, portanto, a célula correspondente tem $E° > 0$. A fem padrão é positiva quando $E_D° > E_E°$ isto é, quando o potencial padrão da semi-reação de redução é mais positivo do que o da semi-reação de oxidação.

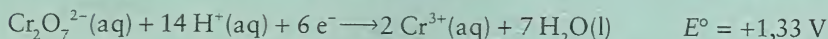
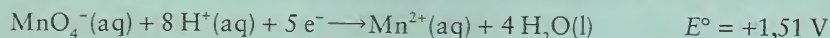
EXEMPLO 12.7 Predição da direção espontânea de uma reação redox

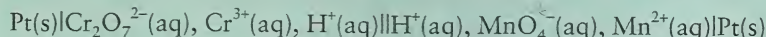
Decida qual é o agente oxidante mais poderoso em condições padrão, uma solução de permanganato em água acidificada ou uma solução de dicromato em água acidificada? Especifique a célula de reação dos dois pares escrevendo o diagrama da célula que tem a fem positiva em condições padrão. Determine a fem padrão da célula e escreva a equação iônica simplificada da reação de célula espontânea.

ESTRATÉGIA Encontre as duas semi-reações no Apêndice 2B e anote seus potenciais padrão. O par que tiver o potencial mais positivo agirá como oxidante (e será o sítio de redução). O mesmo par será também o eletrodo à direita no diagrama de célula que corresponde à reação de célula espontânea. Para calcular a fem padrão da célula, subtraia o potencial padrão da semi-reação da esquerda (a que tem o potencial padrão menos positivo) do potencial padrão da semi-reação que está à direita. Para escrever a reação da célula, siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 12.2.

SOLUÇÃO Encontramos as duas semi-reações seguintes no Apêndice 2B:

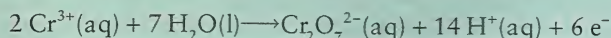
$$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}51\ V$$

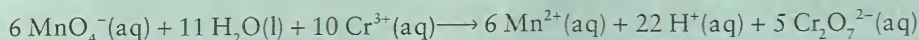
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}33\ V$$

Como $E°(MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O) > E°(Cr_2O_7^{2-},H^+/Cr^{3+},H_2O)$, MnO_4^- é um agente oxidante mais forte do que $Cr_2O_7^{2-}$ em meio ácido, servirá como catodo. O diagrada da célula terá o par permanganato como eletrodo à direita e podemos escrever

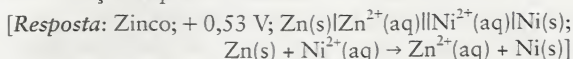
$$Pt(s)|Cr_2O_7^{2-}(aq), Cr^{3+}(aq), H^+(aq)||H^+(aq), MnO_4^-(aq), Mn^{2+}(aq)|Pt(s)$$

O potencial padrão dessa célula é

A partir de $E° = E_D° - E_E°$, $\quad E° = 1{,}51\ V - 1{,}33\ V = +0{,}18\ V$

Para escrever a reação de célula espontânea, combinamos as duas semi-reações, deixando a semi-reação do permanganato como uma redução e invertendo a semi-reação do dicromato:

$$2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^-$$

Para igualar o número de elétrons, multiplicamos a semi-reação do manganês por 6 e a do crômio por 5. A soma final é a reação de célula espontânea:

$$6\,MnO_4^-(aq) + 11\,H_2O(l) + 10\,Cr^{3+}(aq) \longrightarrow 6\,Mn^{2+}(aq) + 22\,H^+(aq) + 5\,Cr_2O_7^{2-}(aq)$$

TESTE 12.9A Que metal é o agente redutor mais forte em água, nas condições padrão, o zinco ou o níquel? Avalie a fem da célula apropriada, especifique a célula usando um diagrama de célula e escreva a equação iônica simplificada da reação espontânea.

[*Resposta*: Zinco; + 0,53 V; $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Ni^{2+}(aq)|Ni(s)$; $Zn(s) + Ni^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Ni(s)$]

TESTE 12.9B Que metal é o agente redutor mais forte em água, em condições-padrão, Cu^{2+} ou Ag^+? Avalie a fem da célula apropriada, especifique a célula usando um diagrama de célula e escreva a equação iônica simplificada da reação espontânea.

O poder de oxidação e de redução de um par redox determina sua posição na série eletroquímica. Os agentes oxidantes mais fortes estão na parte superior da tabela e os agentes redutores mais fortes estão na parte inferior.

12.8 Potenciais Padrão e Constantes de Equilíbrio

Uma das aplicações mais úteis do potencial padrão é o cálculo das constantes de equilíbrio a partir de dados eletroquímicos. As técnicas que vamos desenvolver aqui podem ser aplicadas a qualquer tipo de reação, inclusive reações de neutralização, de precipitação ou reações redox, desde que elas possam ser expressas como a diferença de duas semi-reações de redução.

Vimos, na Seção 9.3, que a energia livre padrão de reação, $\Delta G_r°$, relaciona-se à constante de equilíbrio da reação por $\Delta G_r° = -RT \ln K$. Neste capítulo, vimos que a energia livre padrão de reação relaciona-se à fem padrão da célula galvânica por $\Delta G_r° = -nFE°$. Ao combinar as duas equações, temos

$$nFE° = RT \ln K \tag{4}$$

Esta expressão pode ser arranjada para permitir o cálculo da constante de equilíbrio a partir do potencial da célula:

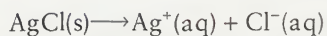
$$\ln K = \frac{nFE°}{RT} \tag{5}^*$$

Como a magnitude de K aumenta exponencialmente com $E°$, uma reação com $E°$ muito positivo tem $K >> 1$. Uma reação com $E°$ muito negativo tem $K << 1$.

Como podemos calcular $E°$ a partir dos potenciais padrão, podemos também calcular a constante de equilíbrio de qualquer reação que possa ser expressa em termos de duas semi-reações. A reação não tem de ser espontânea. A Caixa de Ferramentas 12.3 resume as etapas envolvidas, e o Exemplo 12.8 mostra o uso das etapas.

EXEMPLO 12.8 **Amostra de exercício: Cálculo da constante de equilíbrio de uma reação**

Calcule a constante de equilíbrio da reação em 25°C.

$$AgCl(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

A constante de equilíbrio dessa reação é o produto de solubilidade, $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$, do cloreto de prata (Seção 11.8).

SOLUÇÃO Como o cloreto de prata é quase insolúvel, espera-se que K seja muito pequeno (e que $E°$ seja negativo). Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 12.3.

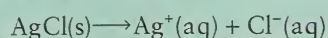
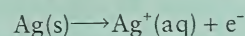
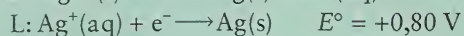
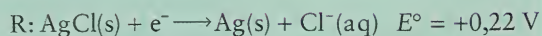
Etapa 1 Encontre as duas semi-reações necessárias para a reação de célula acima.

R: $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ $E° = +0,22$ V
L: $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$ $E° = +0,80$ V

Inverta a segunda semi-reação.

$Ag(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + e^-$

Adicione essa equação à redução de AgCl e cancele Ag(s).

$AgCl(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

CAIXA DE FERRAMENTAS 12.3

COMO CALCULAR O pH DE UMA SOLUÇÃO DE UM ÁCIDO FRACO

BASE CONCEITUAL

A constante de equilíbrio de uma reação é uma função exponencial da fem padrão da célula correspondente. Pode-se esperar que uma reação de célula, cuja fem é positiva e grande, apresente tendência muito forte de acontecer e, portanto, levar a uma proporção grande de produtos em equilíbrio. Assim, espera-se $K > 1$ quando $E° > 0$ (freqüentemente $K >> 1$). O oposto é verdadeiro para uma reação de célula cuja fem padrão é negativa.

PROCEDIMENTO

O procedimento de cálculo de uma constante de equilíbrio está descrito a seguir.

Etapa 1 Escreva a equação balanceada da reação de interesse. Encontre as duas semi-reações que ao serem combinadas dão aquela equação. Inverta uma das semi-reações e some.

Etapa 2 Identifique o valor de n pela mudança do número de oxidação ou pelo exame das semi-reações (após multiplicação pela fatores apropriados) e encontre o número de elétrons transferidos na equação balanceada.

Etapa 3 Para obter $E°$, subtraia o potencial padrão da semi-reação que foi invertida (oxidação) do potencial padrão da semi-reação de redução. Ou então, escreva o diagrama de célula da reação, neste caso, $E° = E_D° - E_E°$.

Etapa 4 Use a relação $\ln K = nFE°/RT$ para calcular o valor de K.

A 25,00°C (298,15 K), $RT/F = 0{,}025\ 693$ V; logo, nesta temperatura,

$$\ln K = \frac{nE°}{0{,}025693 \text{ V}}$$

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 12.8.

Etapa 2 Examine as semi-reações e verifique que um elétron foi transferido

$$n = 1$$

Etapa 3 Encontre $E°$ a partir de $E° = E°$(para a redução) – $E°$(para a oxidação).

$$E° = 0{,}22 \text{ V} - 0{,}80 \text{ V} = -0{,}58 \text{ V}$$

Encontre K_{ps} a partir de $\ln K = \dfrac{nFE°}{RT} = \dfrac{nE°}{(RT/F)}$.

$$\ln K_{ps} = \frac{(1) \times (-0{,}58 \text{ V})}{0{,}025\ 693 \text{ V}} = -\frac{0{,}58}{0{,}025\ 693}$$

Tome o antilogaritmo de K_{ps}.

$$K_{ps} = e^{-0{,}58/0{,}025\ 693} = 1{,}6 \times 10^{-10}$$

O valor de K_{ps} é igual ao da Tabela 11.4. Muitos dos produtos de solubilidade listados em tabelas foram determinados a partir de medidas da fem e de cálculos como este apresentado aqui.

TESTE 12.10A Use o Apêndice 2B para calcular o produto de solubilidade do cloreto de mercúrio(I), Hg_2Cl_2.

[*Resposta:* $2{,}6 \times 10^{-18}$]

TESTE 12.10B Use as tabelas do Apêndice 2B para calcular o produto de solubilidade do hidróxido de cádmio, $Cd(OH)_2$.

A constante de equilíbrio de uma reação pode ser calculada a partir dos potenciais padrão pela combinação das equações das semi-reações para dar a reação de interesse e determinação do potencial padrão da célula correspondente.

12.9 Equação de Nernst

À medida que uma reação prossegue em direção ao equilíbrio, as concentrações dos reagentes e produtos se alteram e ΔG_r se aproxima de zero. Portanto, quando os reagentes são consumidos em uma célula eletroquímica de trabalho, o potencial da célula também decresce até chegar a zero. Uma bateria descarregada é uma bateria em que a reação da célula atingiu o equilíbrio. No equilíbrio, uma célula gera diferença de potencial zero entre os eletrodos e a reação não pode mais executar trabalho. Para entendermos quantitativamente esse comportamento, é preciso saber como a fem varia conforme a concentração das espécies na célula.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para descobrir como a fem de uma célula depende da concentração, temos de lembrar que a fem é proporcional à energia livre de reação (Eq. 2). Já sabemos como ΔG_r varia conforme a composição:

$$\Delta G_r = \Delta G_r° + RT \ln Q$$

em que Q é o quociente de reação da célula (Eq. 7 da Seção 9.3). Como $\Delta G_r = -nFE$ e $\Delta G_r° = -nFE°$, conclui-se que

$$-nFE = -nFE° + RT \ln Q$$

Agora, dividimos todos os termos por $-nF$ para obter uma expressão para E em termos de Q.

A equação da dependência da fem da célula conforme a concentração, que acabamos de derivar,

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad (6)^*$$

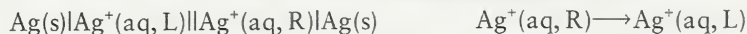
é chamada de **equação de Nernst**, em homenagem ao eletroquímico alemão Walther Nernst, que a obteve pela primeira vez. Em 298,15 K, $RT/F = 0{,}025693$ V, logo, nessa temperatura a equação de Nernst toma a forma

$$E = E° - \frac{0{,}025693\ \text{V}}{n} \ln Q$$

É conveniente, às vezes, usar essa equação com logarítmos comuns. Para isso, usamos a relação $\ln x = 2{,}303 \log x$. Em 298,15 K,

$$E = E° - \frac{2{,}303RT}{nF} \log Q = E° - \frac{0{,}05916\ \text{V}}{n} \log Q$$

A equação de Nernst é muito utilizada para estimar a fem das células em condições diferentes do padrão. Ela é também usada em biologia para estimar a diferença de potencial entre membranas de células biológicas, como as dos neurônios. Outra aplicação da equação de Nernst é a medida da concentração. Em uma **célula de concentração**, os dois eletrodos são idênticos, a não ser pela concentração, que é diferente. Em células como estas, $E° = 0$ e o potencial que corresponde à reação de célula é relacionado a Q por $E = -(0{,}025693\ \text{V}/n) \ln Q$. Por exemplo, uma célula de concentração com dois eletrodos Ag^+/Ag é

$$Ag(s)|Ag^+(aq, L)||Ag^+(aq, R)|Ag(s) \qquad Ag^+(aq, R) \longrightarrow Ag^+(aq, L)$$

A reação da célula tem $n = 1$ e $Q = [Ag^+]_E/[Ag]_D$. Se a concentração de Ag^+ no eletrodo da direita for 1 mol·L^{-1}, a equação de Nernst será $E = -(0{,}025693\ \text{V})n[Ag^+]_E$, logo, ao medir E, podemos inferir a concentração de Ag^+ no compartimento do eletrodo da esquerda. Se a concentração de íons Ag^+ no eletrodo da esquerda for maior do que no eletrodo da direita (isto é, $[Ag^+]_E > 1$ mol·L^{-1}), então $E < 0$, para a célula como foi escrita, e o eletrodo da esquerda será o catodo. Se a concentração de íons Ag^+ no eletrodo da esquerda for menor do que no eletrodo da direita, então $E > 0$, para a célula como foi escrita, e o eletrodo da direita será o catodo.

EXEMPLO 12.9 Uso da equação de Nernst para predizer a fem

Calcule a fem, em 25°C, de uma célula de Daniell na qual a concentração de íons Zn^{2+} é 0,10 mol·L^{-1} e a de íons Cu^{2+} é 0,0010 mol·L^{-1}.

ESTRATÉGIA Escreva primeiro a equação balanceada da reação da célula e a expressão correspondente de Q e anote o valor de n. Determine, então, $E°$ a partir dos potenciais padrão da Tabela 12.1 ou do Apêndice 2B. Determine o valor de Q nas condições dadas. Calcule a fem da célula substituindo os valores na equação de Nernst, Eq. 6. Em 25°C, $RT/F = 0{,}025693$ V.

SOLUÇÃO A célula de Daniell e a reação de célula correspondente são

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s) \qquad Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Etapa 1 O quociente de reação é $Q = \dfrac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = \dfrac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$. $\qquad Q = \dfrac{0{,}10}{0{,}0010}$

Etapa 2 Anote o valor de n. $\qquad n = 2$

Etapa 3 Determine o valor de $E° = E_D° - E_E°$. $\qquad E° = 0{,}34 - (-0{,}76)\ \text{V} = +1{,}10\ \text{V}$

Etapa 4 Encontre E a partir de $E = E° - \frac{RT}{nF}\ln Q$.

$$E = 1{,}10\text{ V} - \frac{0{,}025\,693\text{ V}}{2}\ln\frac{0{,}10}{0{,}0010}$$
$$= 1{,}10\text{ V} - 0{,}059\text{ V} = +1{,}04\text{ V}$$

Nós imaginamos que as soluções são tão diluídas que as atividades podem ser substituídas pelas concentrações molares.

TESTE 12.11A Calcule a fem da célula $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 1{,}50\ mol{\cdot}L^{-1})||Fe^{2+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1})|Fe(s)$.

[*Resposta*: + 0,29 V]

TESTE 12.11B Calcule o potencial da célula de concentração $Ag(s)|Ag^{+}(aq, 0{,}010\ mol{\cdot}L^{-1})||Ag^{+}(aq, 0{,}010\ mol{\cdot}L^{-1})|Ag(s)$.

A variação da fem com a composição é expressa pela equação de Nernst, Eq. 6.

12.10 Eletrodos Seletivos para Íons

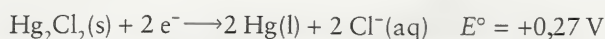
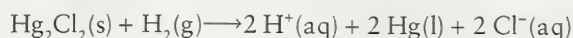
Uma aplicação importante da equação de Nernst é a medida do pH (e, através do pH, a medida das constantes de acidez). O pH de uma solução pode ser medido eletroquimicamente com um aparelho chamado *medidor de pH*. A técnica utiliza uma célula com um eletrodo sensível à concentração de H_3O^+. O outro eletrodo serve de referência. Um eletrodo sensível à concentração de um íon em particular é chamado de **eletrodo seletivo para íons**.

Calomelano é o nome comum dado ao cloreto de mercúrio(I), Hg_2Cl_2.

Uma combinação que pode ser utilizada para medir o pH é o eletrodo de hidrogênio ligado por uma ponte salina a um *eletrodo de calomelano*. A semi-reação de redução do eletrodo de calomelano é

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) \qquad E° = +0{,}27\text{ V}$$

A reação total da célula é

$$Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq)$$

$$Q = \frac{[H^+]^2[Cl^-]^2}{P_{H_2}}$$

Quando a pressão do gás hidrogênio é 1 bar podemos escrever o quociente da reação como $Q = [H^+]^2[Cl^-]^2$. Para encontrar a concentração de íons hidrogênio, escrevemos a equação de Nernst:

$$E = E° - \left\{\tfrac{1}{2}(0{,}0257\text{ V}) \times \ln[H^+]^2[Cl^-]^2\right\}$$
$$= E° - \left\{\tfrac{1}{2}(0{,}0257\text{ V}) \times \ln[Cl^-]^2\right\} - \left\{\tfrac{1}{2}(0{,}0257\text{ V}) \times \ln[H^+]^2\right\}$$
$$= E° - \left\{(0{,}0257\text{ V}) \times \ln[Cl^-]\right\} - \left\{(0{,}0257\text{ V}) \times \ln[H^+]\right\}$$

A concentração de Cl^- de um eletrodo de calomelano é fixada no momento da fabricação, pela saturação da solução com KCl, de forma a tornar $[Cl^-]$ constante. Podemos, portanto, combinar os primeiros dois termos da direita em uma única constante, $E' = E° - (0{,}027\text{ V}) \times \ln[Cl^-]$. Então, como $\ln x = 2{,}303 \log x$,

$$E = E' - 2{,}303 \times (0{,}0257\text{ V}) \times \log[H^+]$$
$$= E' + (0{,}0592\text{ V}) \times \text{pH}$$

Portanto, ao medir a fem da célula, E, podemos determinar o pH. O valor de E' é estabelecido pela calibração da célula, isto é, pela medida de E em uma solução de pH conhecido.

O **eletrodo de vidro**, um bulbo de vidro fino contendo um eletrólito, é muito mais fácil de usar do que o eletrodo de hidrogênio. Seu potencial varia linearmente conforme o pH da solução que está na parte externa do bulbo de vidro (Fig. 12.10). Freqüentemente, existe um eletrodo de calomelano embutido na sonda que estabelece o contato com a solução de teste através de uma ponte salina em miniatura. Um medidor de pH, portanto, contém usualmente uma sonda, que forma uma célula eletroquímica completa ao ser mergulhada em uma solução. O medidor é calibrado com uma solução tampão de pH conhecido e a

FIGURA 12.10 Usa-se um eletrodo de vidro em uma manga plástica (à esquerda) para medir o pH. Ele é usado juntamente com um eletrodo de calomelano (à direita) em medidores de pH como este.

fem medida é automaticamente transformada no pH da solução, que pode ser, então, lido em um visor.

Os eletrodos disponíveis no comércio, usados nos *medidores de pX*, são sensíveis a outros íons, como Na^+, Ca^{2+}, NH_4^+, CN^- e S^{2-}. Eles são usados para monitorar processos industriais e para o controle da poluição.

O pH ou a concentração de íons pode ser medido com o auxílio de um eletrodo que responde seletivamente a somente um tipo de íon.

Elétrons + −

Oxidação Redução

Mg^{2+} Cl^-

Anodo $2\,Cl^-$(fundido) → Cl_2(g) + 2 e^-

Catodo Mg^{2+}(fundido) + 2 e^- → Mg(s)

FIGURA 12.11 Diagrama esquemático da célula eletrolítica usada no processo Dow para a obtenção do magnésio. O eletrólito é cloreto de magnésio fundido. Quando a corrente gerada por uma fonte externa passa pela célula, os íons magnésio se reduzem a metal magnésio no catodo e os íons cloreto se oxidam a gás cloro no anodo.

ELETRÓLISE

As reações redox que têm energia livre de reação positiva não são espontâneas, mas a corrente elétrica pode ser usada para *fazê-las* ocorrer. Por exemplo, não existem reações químicas espontâneas comuns em que o flúor seja um produto; logo, o elemento não pode ser isolado por reações químicas comuns. Ele não foi isolado até 1886, quando o químico francês Henri Moissan encontrou um procedimento para formar o flúor ao passar uma corrente elétrica por uma mistura anidra fundida de fluoreto de potássio e fluoreto de hidrogênio. O flúor ainda hoje é preparado comercialmente por este processo.

Nesta parte do Capítulo 12, estudaremos a eletrólise, o processo usado para forçar uma reação na direção não-espontânea com o auxílio de uma corrente elétrica. Primeiramente, veremos como construir as células eletroquímicas de eletrólise e como predizer o potencial necessário para forçar a eletrólise. Depois, examinaremos os produtos da eletrólise e veremos como predizer a quantidade de produtos que devemos esperar para um determinado fluxo de corrente elétrica.

12.11 Células Eletrolíticas

A **célula eletrolítica** é a célula eletroquímica na qual ocorre a eletrólise. O arranjo dos componentes das células eletrolíticas é diferente do arranjo da célula galvânica. Tipicamente, os dois eletrodos estão no mesmo compartimento, só existe um tipo de eletrólito, e as concentrações e pressões não estão próximas das condições padrão. Como em todas as células eletroquímicas, a corrente passa pelo eletrólito, carregada pelos íons presentes. Por exemplo, quando o metal cobre é refinado eletroliticamente, os íons Cu^{2+} de uma solução de sulfato de cobre(II) são reduzidos e depositados no catodo, na forma de átomos de cobre. Outros íons Cu^{2+} migram para o catodo para ocupar o seu lugar, e a concentração de íons Cu^{2+} da solução é restaurada por íons produzidos pela oxidação do metal cobre do anodo.

A Figura 12.11 mostra o esquema de uma célula eletrolítica usada comercialmente na produção do metal magnésio a partir do cloreto de magnésio fundido (o *processo Dow*). Como em uma célula galvânica, a oxidação ocorre no anodo e a redução ocorre no catodo. Os elétrons passam do anodo para o catodo por um fio externo; os cátions movem-se através do eletrólito na direção do catodo e, os ânions, na direção do anodo. Mas, em vez da corrente espontânea da célula galvânica, é necessário fornecer corrente de uma fonte elétrica externa. A fonte pode ser uma célula galvânica, que fornece corrente para empurrar os elétrons por um fio em uma direção predeterminada. O resultado é forçar a oxidação em um eletrodo e a redução no outro. Por exemplo, as seguintes semi-reações ocorrem no proceso Dow:

O anodo de uma célula eletrolítica é marcado + e o catodo −, o oposto de uma célula galvânica.

Reação do anodo: $2\,Cl^-(\text{fund}) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

Reação do catodo: $Mg^{2+}(\text{fund}) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(l)$

em que "fund" representa o sal fundido. Uma bateria recarregável funciona como célula galvânica quando está realizando trabalho e como célula eletrolítica quando está sendo recarregada.

Para forçar uma reação em um sentido não-espontâneo, a fonte externa deve gerar uma diferença de potencial maior do que a diferença de potencial que seria produzida pela reação inversa. Por exemplo,

$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$ $E = +1{,}23$ V em pH=7, espontâneo

Para obter a reação não-espontânea

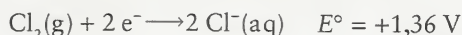
$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$ $E = -1{,}23$ V em pH=7, não-espontâneo

devemos aplicar, através da fonte externa, no mínimo 1,23 V para superar o "poder de empurrar", natural da reação, na direção oposta. Na prática, a diferença de potencial aplicada tem de ser significativamente superior a do potencial da célula, para inverter a reação espontânea e obter uma velocidade significativa de formação de produto. A diferença de potencial adicional, que varia de acordo com o tipo de eletrodo, é chamada de **sobrepotencial.** No caso dos eletrodos de platina, o sobrepotencial necessário para a produção de água a partir de hidrogênio e oxigênio é cerca de 0,6 V. Logo, é preciso empregar cerca de 1,8 V (0,6 V + 1,23 V) na eletrólise da água se os eletrodos usados forem de platina. Muitas pesquisas contemporâneas em células eletroquímicas buscam reduzir o sobrepotencial e, assim, aumentar a eficiência dos processos eletrolíticos.

Ao conduzir uma eletrólise em solução, temos de saber se outras espécies presentes podem ser oxidadas ou reduzidas pela corrente elétrica. Suponha, por exemplo, que queremos usar a eletrólise da água para produzir hidrogênio e oxigênio. Como a água pura não transmite corrente, é necessário adicionar solutos iônicos cujos íons sejam menos facilmente oxidados ou reduzidos do que a água. O potencial de redução do oxigênio da água em pH = 7 é +0,82 V:

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\text{ V em pH} = 7$$

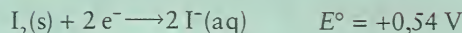
Para inverter essa semi-reação e provocar a oxidação da água, precisamos de uma diferença de potencial aplicada igual a pelo menos 0,82 V. Suponha que o sal adicionado foi cloreto de sódio. Será que os íons Cl^- presentes em concentração 1 $mol{\cdot}L^{-1}$ na água serão oxidados, e não a água? A Tabela 12.1 mostra que o potencial padrão de redução de cloro é + 1,36 V:

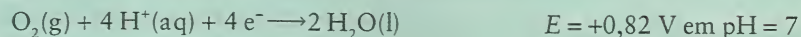
$$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) \qquad E° = +1{,}36\text{ V}$$

Para inverter essa reação e oxidar os íons cloreto, teríamos de fornecer pelo menos 1,36 V. Como somente 0,82 V são necessários para forçar a oxidação da água e 1,36 V, para forçar a oxidação de Cl^-, o oxigênio deveria ser o produto no catodo. Entretanto, o sobrepotencial de produção de oxigênio pode ser muito alto e, na prática, também ocorre produção de cloro. Queremos que a reação $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$ ocorra no catodo. Em pH = 7, o potencial necessário para a redução dos íons hidrogênio é 0,41 V. O hidrogênio, e não o metal sódio, será produzido no catodo, porque o potencial necessário para reduzir os íons sódio é significantemente superior (2,71 V).

EXEMPLO 12.10 Amostra de exercício: Predição da espécie produzida em um eletrodo

Suponha que uma solução de I^-, 1 $mol{\cdot}L^{-1}$ em água, em pH = 7, sofra eletrólise. Qual será a espécie produzida no anodo, O_2 ou I_2?

SOLUÇÃO Pela Tabela 12.1,

$$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq) \qquad E° = +0{,}54\text{ V}$$

logo, sabemos que no mínimo 0,54 V deve ser aplicado para oxidar I^-. Vimos que cerca de 0,82 V deve ser usado para oxidar a água:

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\text{ V em pH} = 7$$

Portanto, desde que os sobrepotenciais sejam semelhantes, espera-se que os íons I^- sejam oxidados, de preferência à água.

TESTE 12.12A Prediga os produtos resultantes da eletrólise de 1 M $AgNO_3(aq)$.

[*Resposta*: catodo, Ag; anodo, O_2]

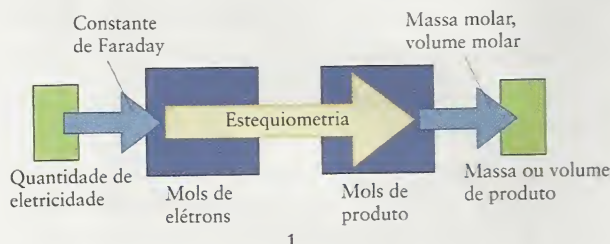
TESTE 12.12B Prediga os produtos resultantes da eletrólise de 1 M NaBr(aq).

O potencial fornecido a uma célula eletrolítica deve ser no mínimo igual ao potencial da reação a ser invertida. Se existe na solução mais de uma espécie que pode ser reduzida, as espécies com os maiores potenciais de redução são, preferencialmente, reduzidas. O mesmo princípio é aplicado à oxidação.

12.12 Produtos da Eletrólise

Veremos, agora, como calcular a quantidade de produto formada por uma determinada quantidade conhecida de eletricidade (1). O cálculo baseia-se nas observações feitas por Michael Faraday (Fig. 12.12) e resumidas – em linguagem mais moderna do que a que ele usou – como:

Constante de Faraday — Massa molar, volume molar — Estequiometria — Quantidade de eletricidade — Mols de elétrons — Mols de produto — Massa ou volume de produto

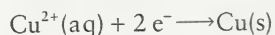
1

Lei de Faraday da eletrólise: A quantidade do produto formado ou do reagente consumido por uma corrente elétrica é estequiometricamente equivalente à quantidade de elétrons fornecidos.

Se conhecemos a quantidade (em mols) de produto formado, podemos calcular a massa dos produtos ou, se forem gases, seus volumes.

FIGURA 12.12 Michael Faraday (1791 – 1867).

EXEMPLO 12.11 Amostra de exercício: Cálculo da quantidade de cobre que pode ser produzida por eletrólise

O cobre é refinado eletroliticamente usando-se uma forma do metal impuro, conhecida como cobre vesiculado, como o anodo de uma célula eletrolítica (Fig. 12.13). A corrente fornecida força a oxidação do cobre vesiculado a íons cobre(II), Cu^{2+}, que são reduzidos no catodo ao metal puro:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Que quantidade de cobre (em mols) pode ser produzido usando-se 4,0 mol e^-?

SOLUÇÃO Pela estequiometria da semi-reação, sabemos que 2 mol $e^- \simeq$ 1 mol Cu. Portanto, a quantidade de cobre produzida é

$$\text{Quantidade de Cu (mol)} = (4{,}0 \text{ mol } e^-) \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^-} = 2{,}0 \text{ mol Cu}$$

TESTE 12.13A Que quantidade (em mols) de Al(s) pode ser produzida a partir de Al_2O_3 se 5,0 mol e^- forem fornecidos?

[*Resposta*: 1,7 mol Al]

TESTE 12.13B Que quantidade (em mols) de Cr(s) pode ser produzida a partir de CrO_3 se 12,0 mol e^- forem fornecidos?

Elétrons + −

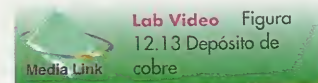
Oxidação — Cu^{2+} — Redução — Cu^{2+}

Anodo: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$ Catodo: $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$

FIGURA 12.13 Representação esquemática do processo eletrolítico de refino do cobre. O anodo é cobre impuro. Os íons Cu^{2+} produzidos por oxidação do anodo migram para o catodo, onde são reduzidos ao metal cobre puro. Um arranjo semelhante é usado para folhear objetos.

Media Link — Lab Video Figura 12.13 Depósito de cobre

A quantidade de eletricidade, Q, que passa pela célula de eletrólise é medida em coulombs. Ela é determinada pela medida da corrente, I, e do tempo, t, em que a corrente flui, e é calculada por

$$\text{Carga fornecida (C)} = \text{corrente (A)} \times \text{tempo (s)} \quad \text{ou } Q = It \qquad (7)$$

Neste contexto, Q é a carga fornecida: não confunda com o quociente de reação Q!

Por exemplo, como 1 A·s = 1 C, se 2,00 A passam durante 125 s, a carga fornecida à célula é

$$Q = (2{,}00 \text{ A}) \times (125 \text{ s}) = 250.\ \text{A·s} = 250.\ \text{C} \qquad (8)^*$$

Para determinar a quantidade de elétrons fornecida por uma determinada carga, usamos a constante de Faraday, F, a quantidade de carga por mol de elétrons, como fator de conversão (Seção 12.4). Como a carga fornecida é nF, em que n é o número de mols de elétrons e $Q = nF$, segue-se que

$$n = \frac{Q}{F} = \frac{It}{F} \qquad (8)^*$$

CAIXA DE FERRAMENTAS 12.4

COMO PREDIZER O RESULTADO DA ELETRÓLISE

BASE CONCEITUAL

O número necessário de elétrons para reduzir uma espécie está relacionado aos coeficientes estequiométricos da semi-reação de redução. O mesmo é verdadeiro para a oxidação. Portanto, podemos estabelecer uma relação estequiométrica entre as espécies reduzidas ou oxidadas e a quantidade de elétrons fornecida. A quantidade de elétrons necessária é determinada pela corrente e o tempo de fluxo da corrente.

PROCEDIMENTO

Para determinar a quantidade de produto que pode ser obtido

Etapa 1 Identifique a relação estequiométrica entre os elétrons e as espécies de interesse, escolhendo a semi-reação pertinente.

Etapa 2 Calcule a quantidade (em mols) de elétrons fornecida, a partir da Eq. 8 $n = It/F$.

Etapa 3 Use a relação estequiométrica da etapa 1 para converter n na quantidade de substância. Se necessário, use a massa molar para converter em massa (ou o volume molar, para converter em volume).

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 12.12.

Para determinar o tempo necessário para a produção de uma dada quantidade de produto

Etapa 1 Identifique a relação estequiométrica entre os elétrons e as espécies de interesse, escolhendo a semi-reação pertinente.

Etapa 2 Se necessário, use a massa molar para converter massa em quantidade (em mols). Use a relação estequiométrica da etapa 1 para converter a quantidade de substância na quantidade de elétrons que passaram, n.

Etapa 3 Substitua n, a corrente e a constante de Faraday na Eq. 8 rearranjada a $t = Fn/I$ e resolva para o tempo.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 12.13.

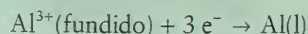
Assim, a medida da corrente e do tempo de aplicação permite determinar a quantidade de elétrons fornecidos. A combinação da quantidade de elétrons fornecidos com a razão molar decorrente da estequiometria da reação do eletrodo, permite a dedução da quantidade do produto obtido (veja 1).

EXEMPLO 12.12 Amostra de exercício: Cálculo da quantidade de produto produzido na eletrólise

O alumínio é produzido pela eletrólise de seu óxido dissolvido em criolita fundida (Na_3AlF_6). Encontre a massa de alumínio que pode ser produzida em 1,00 dia (d) em uma célula eletrolítica que opera continuamente com $1{,}00 \times 10^5$ A. A criolita não reage.

SOLUÇÃO Use o primeiro procedimento da Caixa de Ferramentas 12.4

Etapa 1 Escreva a semi-reação da redução de Al_2O_3 fundido ao metal alumínio. Estabeleça a razão molar entre Al e e^-.

$$Al^{3+}(\text{fundido}) + 3\,e^- \rightarrow Al(l)$$

$$3\ \text{mol}\ e^- \simeq 1\ \text{mol Al}$$

Etapas 2 e 3 Como a massa molar do alumínio é 26,98 $g \cdot mol^{-1}$, 3.600 s = 1 h, 24 h = 1 d, e $n = It/F$, a seqüência de conversões necessária é

$$m(Al) = n_{e^-} \times \frac{1\ \text{mol Al}}{3\ \text{mol}\ e^-} \times \frac{26{,}98\ \text{g Al}}{1\ \text{mol Al}}$$

$$= \frac{(1{,}00 \times 10^5\ C \cdot s^{-1}) \times (24{,}0 \times 3.600\ s)}{9{,}6485 \times 10^4\ C \cdot (\text{mol}\ e^-)^{-1}} \times \frac{1\ \text{mol Al}}{3\ \text{mol}\ e^-} \times \frac{26{,}98\ \text{g Al}}{1\ \text{mol Al}}$$

$$= 8{,}05 \times 10^5\ \text{g Al}$$

A massa produzida corresponde a 805 kg. O fato de a produção de a 1 mol de Al exigir 3 mols de e^- explica o altíssimo consumo de eletricidade, característico das fábricas de alumínio.

TESTE 12.14A Determine a massa (em gramas) de metal magnésio que pode ser obtida a partir de cloreto de magnésio fundido, usando uma corrente de 7,30 A por 2,11 h. Que volume de gás cloro, em 25°C e 1 atm, será produzido no anodo?

[*Resposta*: 6,98 g; 7,03 L]

TESTE 12.14B Que massa de metal crômio pode ser obtida a partir de uma solução 1 M de CrO_3 em ácido sulfúrico diluído, usando-se uma corrente de 6,20 A por 6,00 h?

EXEMPLO 12.13 Amostra de exercício: Cálculo do tempo necessário para produzir uma determinada massa de produto

Quantas horas são necessárias para depositar 25,00 g de metal cobre a partir de 1,00 M $CuSO_4(aq)$ usando uma corrente de 3,0 A?

SOLUÇÃO Use o segundo procedimento da Caixa de Ferramentas 12.4.

Etapa 1 A semi-reação da eletrólise é $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$, logo, 2 mol $e^- \simeq$ 1 mol Cu.

Etapa 2 Para encontrar a quantidade de elétrons $n(e^-)$, necessária para a eletrólise, converta gramas de Cu em mols de Cu, e mols de Cu em mols de e^-:

$$n_{e^-} = (25{,}00 \text{ g Cu}) \times \left(\frac{1 \text{ mol Cu}}{63{,}55 \text{ g Cu}}\right) \times \left(\frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cu}}\right) = \frac{25{,}00 \times 2}{63{,}55} \text{mol } e^-$$

Etapa 3 A partir de $t = \frac{Fn_{e}}{I}$,

$$t = \frac{9{,}6485 \times 10^4 \text{ C}\cdot(\text{mol } e^-)^{-1}}{3{,}00 \text{ C}\cdot\text{s}^{-1}} \times \left(\frac{25{,}00 \times 2}{63{,}55} \text{mol } e^-\right) \times \left(\frac{1 \text{ h}}{3.600 \text{ s}}\right) = 7{,}03 \text{ h}$$

TESTE 12.15A Determine o tempo, em horas, necessário para depositar 7,00 g de metal magnésio a partir de cloreto de magnésio fundido, usando uma corrente de 7,30 A.

[*Resposta*: 2,12 h]

TESTE 12.15B Quantas horas são necessárias para depositar 12,00 g de metal crômio a partir de uma solução 1 M CrO_3 em ácido sulfúrico diluído, usando uma corrente de 6,20 A?

A quantidade de produto em uma reação de eletrólise é calculada pela estequiometria da semi-reação, pela corrente e pelo tempo que ela flui.

IMPACTO NOS MATERIAIS

As células eletroquímicas têm papel importante na purificação e na preservação de materiais metálicos. As reações redox são muito usadas pela indústria química para extrair metais de seus minérios. Entretanto, as reações redox também corroem os materiais que a indústria produz. O que as reações redox conseguem produzir, elas podem destruir.

12.13 Aplicações da Eletrólise

Já descrevemos o refino do cobre e a extração eletrolítica do alumínio, do magnésio e do flúor. Outra aplicação importante da eletrólise é a produção do metal sódio pelo *processo de Downs*, a eletrólise do sal-gema fundido (Fig. 12.14):

Reação do catodo: $2\,Na^+(\text{fund}) + 2e^- \longrightarrow 2\,Na(l)$

Reação do anodo: $2\,Cl^-(\text{fund}) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

O cloreto de sódio é abundante na forma de sal-gema, mas o sólido não conduz eletricidade, porque os íons estão presos em suas posições. O cloreto de sódio precisa ser fundido para que a eletrólise possa ocorrer. Os eletrodos da célula são feitos de um material inerte, como o carbono, e a célula é projetada para armazenar, sem contato entre si, o sódio e o cloro produzidos na eletrólise, e, também, sem que haja contato com o ar. Em uma modificação do processo de Downs, o eletrólito é uma solução de cloreto de sódio em água. Os produtos desse *processo cloro-álcali* são cloro e hidróxido de sódio em água.

A eletrodeposição é a deposição eletrolítica de um filme fino de metal sobre um objeto. O objeto a ser recoberto (metal ou plástico coberto por grafita) é o catodo, e o eletrólito é uma solução, em água, de um sal do metal a ser depositado. O metal é depositado no catodo pela redução dos íons na solução de eletrólito. Esses cátions são fornecidos pelo sal adicionado ou pela oxidação do anodo, feito do metal de deposição (Fig. 12.15).

A eletrólise é usada industrialmente para produzir o alumínio e o magnésio, para extrair metais de seus sais, para preparar o cloro, o flúor e o hidróxido de sódio, e para refinar o cobre. Ela é também usada na eletrodeposição.

Cloreto de sódio
Cloro
Sódio fundido
Grade
Catodo de aço em forma de anel
NaCl e $CaCl_2$ fundidos
Anodo de grafita

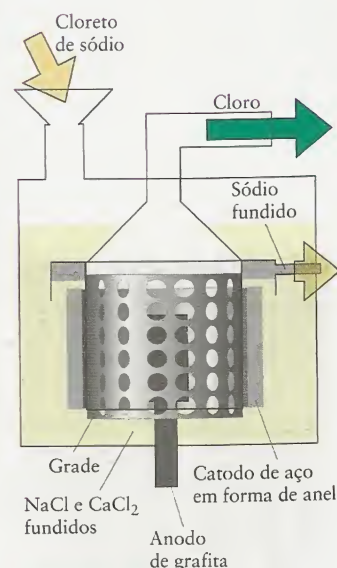



FIGURA 12.14 No processo de Downs, o cloreto de sódio fundido é eletrolisado com um anodo de grafita (no qual os íons Cl^- são oxidados a cloro) e um catodo de aço (no qual os íons Na^+ são reduzidos a sódio). O sódio e o cloro são separados pelos recipientes que rodeiam os eletrodos. Cloreto de cálcio é adicionado para diminuir o ponto de fusão do cloreto de sódio até uma temperatura economicamente mais interessante.

FIGURA 12.15 O depósito de cromo, além do efeito decorativo, dá proteção eletroquímica ao aço desta motocicleta. Grandes quantidades de eletricidade são necessárias para a cromagem, porque seis elétrons são necessários para produzir cada átomo de cromo.

12.14 Corrosão

A **corrosão** é a oxidação indesejada de um metal. Ela diminui a vida útil de produtos de aço, como pontes e automóveis; a substituição do metal corroído custa bilhões de dólares por ano. A corrosão é um processo eletroquímico e a série eletroquímica nos dá uma indicação do porquê a corrosão ocorre e como ela pode ser prevenida.

O principal responsável pela corrosão é a água. Uma semi-reação que devemos levar em conta é

$$2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(aq) \qquad E° = -0{,}83\ V$$

Esse potencial padrão é para a concentração 1 $mol \cdot L^{-1}$ OH^-, que corresponde a pH = 14, isto é, uma solução fortemente básica. Porém, podemos usar a equação de Nernst para deteminar que em pH =7 esse par terá $E = -0{,}42$ V. Qualquer metal com potencial padrão mais negativo do que – 0,42 V pode reduzir a água, em pH = 7. Em outras palavras, neste pH, qualquer metal com tais características pode ser oxidado pela água. Como $E° = -0{,}44$ V para $Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Fe(s)$, a tendência do ferro de ser oxidado pela água, em pH = 7, é pequena. Por essa razão, o ferro pode ser usado em encanamentos de sistemas de abastecimento de água e pode ser guardado em água livre de oxigênio sem enferrujar (Fig. 12.16).

Quando o ferro é exposto ao ar úmido, isto é, na presença de oxigênio e água, a semi-reação

$$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad E° = +1{,}23\ V$$

tem de ser levada em conta. O potencial dessa semi-reação, em pH = 7, é +0,82 V, muito acima do valor do ferro. Nessas condições, o ferro pode reduzir o oxigênio dissolvido em água. Em outras palavras, oxigênio e água, juntos, podem oxidar o ferro a íons ferro(II). Eles podem, subseqüentemente, oxidar o ferro(II) a ferro(III), porque $E° = +0{,}77$ V para $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$.

Vejamos, em mais detalhes, o processo envolvido. Uma gota de água na superfície do ferro pode agir como o eletrólito da corrosão em uma pequena célula eletroquímica (Fig. 12.17). Nas bordas da gota, o oxigênio dissolvido oxida o ferro. O processo é

$$2\ Fe(s) \longrightarrow 2\ Fe^{2+}(aq) + 4\ e^-$$

$$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$

$$\text{Total:} \quad 2\ Fe(s) + O_2(g) + 4\ H^+(aq) \longrightarrow 2\ Fe^{2+}(aq) + 2\ H_2O(l) \qquad \text{(E)}$$

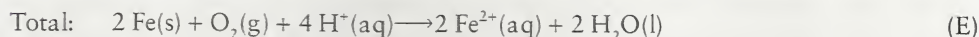
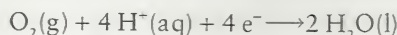
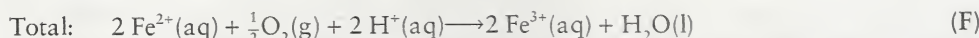
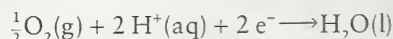
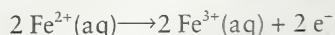
FIGURA 12.16 Pregos de ferro, guardados em água livre de oxigênio (à esquerda), não enferrujam, porque o poder de oxidação da água, por si só, é muito fraco. Na presença de oxigênio (por dissolução do ar na água, à direita), a oxidação é termodinamicamente espontânea e a ferrugem logo se forma.

Os elétrons retirados do metal pela oxidação podem ser substituídos por elétrons de outra parte do metal condutor – em particular, pelo ferro que está coberto pela região pobre em oxigênio do centro da gota. Os átomos de ferro que estão nessa posição perdem seus elétrons

FIGURA 12.17 Mecanismo de formação de ferrugem em uma gota de água. (a) A oxidação do ferro acontece em um ponto fora de contato com o oxigênio do ar. A superfície do metal age como o anodo de uma célula galvânica minúscula, com o metal que está fora da gota servido como catodo. (b) Subseqüente oxidação do Fe_2^+ a Fe_3^+ (c) Prótons são removidos da água quando os íons óxido se combinam com o Fe_3^+ e se depositam como ferrugem na superfície. Estes prótons são reciclados, como se pode acompanhar pela linha pontilhada.

para formar íons Fe^{2+}, e dissolvem-se na água vizinha. Esse processo leva à formação de minúsculos buracos na superfície. Os íons Fe^{2+} são, depois, oxidados a Fe^{3+} pelo oxigênio dissolvido:

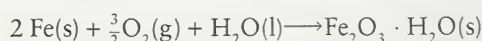
$$2\,Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + 2\,e^-$$

$$\tfrac{1}{2}O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O(l)$$

$$\text{Total:}\quad 2\,Fe^{2+}(aq) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + H_2O(l) \qquad \text{(F)}$$

Esses íons precipitam como óxido de ferro(III) hidratado, $Fe_2O_3{\cdot}H_2O$, a substância marrom insolúvel, conhecida como *ferrugem*. A provável origem dos íons óxido é a desprotonação das moléculas de água. Eles formam imediatamente o sólido hidratado pela precipitação dos íons Fe^{3+}, segundo a reação F:

$$4\,H_2O(l) + 2\,Fe^{3+}(aq) \longrightarrow 6\,H^+(aq) + Fe_2O_3 \cdot H_2O(s) \qquad \text{(G)}$$

Esta etapa fornece os íons $H^+(aq)$ necessários à reação E, logo, os íons hidrogênio funcionam como catalisadores. O processo total é a soma das reações E, F e G:

$$2\,Fe(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O(s)$$

A água conduz melhor a eletricidade na presença de íons dissolvidos e a formação da ferrugem se acelera. Esta é uma das razões pela qual a maresia das cidades costeiras e o sal grosso usado em países frios para degelar estradas é tão danoso aos metais expostos.

Como a corrosão é eletroquímica, podemos usar nosso conhecimento das reações redox para combatê-la. A forma mais simples de impedir a corrosão é pintar a superfície do metal, para protegê-la da exposição ao ar e à água. Um método mais eficaz é **galvanizar** o metal, isto é, cobri-lo com um filme compacto de zinco (Fig. 12.18). O zinco fica abaixo do ferro na série eletroquímica, assim, se um arranhão expuser o metal que está sob o zinco, este último, um redutor mais forte libera seus elétrons para o ferro. Em conseqüência, o zinco, e não o ferro, se oxida. O zinco sobrevive à exposição ao ar e à água na superfície coberta porque, como o alumínio, ele é **passivado** pelo óxido protetor. Em geral, o óxido de qualquer metal que ocupa mais espaço do que o metal que ele substitui age como um **óxido protetor**, um óxido que impede que a oxidação do metal prossiga. O zinco e o crômio formam óxidos protetores de baixa densidade que protegem o ferro da oxidação.

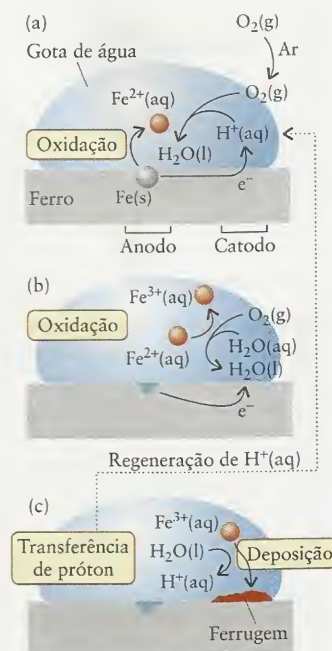



FIGURA 12.18 As vigas de aço são galvanizadas por imersão em um banho de zinco fundido.

Encanamento

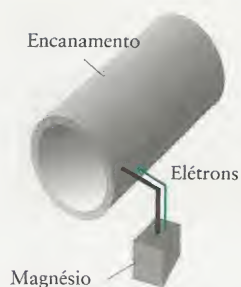
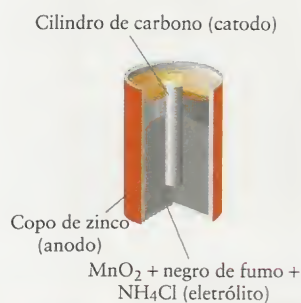
Elétrons

Magnésio

FIGURA 12.19 Na proteção catódica de um encanamento subterrâneo, ou outra construção metálica importante, o artefato é ligado a um certo número de blocos enterrados de um metal, como magnésio ou zinco. Os anodos de sacrifício (os blocos de magnésio nesta ilustração) fornecem elétrons para o encanamento (o catodo da célula), que assim é preservado da oxidação.

Não é possível galvanizar grandes estruturas de metal – como navios, encanamentos ou tanques de armazenamento de gasolina subterrâneos, e pontes – mas pode-se usar a **proteção catódica.** Por exemplo, um bloco de um metal mais fortemente redutor do que o ferro, como o zinco ou o magnésio, pode ser enterrado no solo úmido e ligado ao encanamento subterrâneo que se deseja proteger (Fig. 12.19). O bloco de magnésio se oxida preferencialmente e fornece elétrons ao ferro para a redução do oxigênio. O bloco de metal, que é chamado de **anodo de sacrifício**, protege o encanamento de ferro e é muito barato substituí-lo. Por razões semelhantes, os automóveis têm, geralmente, sistemas de aterramento negativo como parte de seus circuitos elétricos, isto é, o corpo do carro é ligado ao anodo da bateria. O decaimento do anodo na bateria é o sacrifício que preserva o veículo.

TESTE 12.16A Qual dos seguintes procedimentos ajuda a evitar a corrosão de uma haste de ferro na água: (a) diminuição da concentração do oxigênio na água; (b) pintura da haste.

[*Resposta*: Ambos]

TESTE 12.16B Qual dos seguintes elementos podem agir como anodo de sacrifício para o ferro: (a) cobre; (b) zinco; ou (c) estanho?

A corrosão do ferro é acelerada pela presença de oxigênio, umidade e sal. A corrosão pode ser inibida pelo revestimento da superfície com pintura ou zinco, ou pelo uso da proteção catódica.

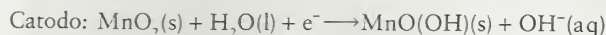
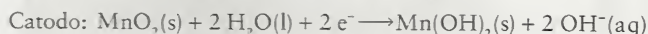
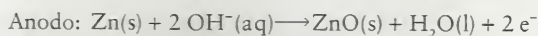
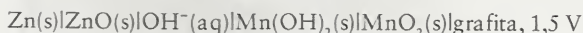
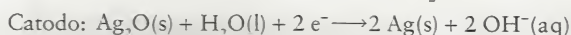
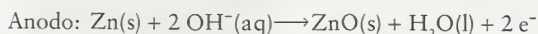
12.15 Células Práticas

Uma importante aplicação das células galvânicas é seu uso nas fontes portáteis de energia a que chamamos de baterias. Uma bateria ideal deve ser barata, portátil e de uso seguro, e não deve agredir o ambiente. Ela deve também manter uma diferença de potencial estável ao longo do tempo (Tabela 12.2). A massa e o volume de uma bateria são parâmetros importantes. O eletrólito de uma bateria deve usar a menor quantidade de água possível, para reduzir a possibilidade de vasamento do eletrólito e para reduzir a massa. Grande parte da pesquisa em baterias trata do aumento da *energia específica*, isto é, a energia livre de reação por quilograma (expresso, tipicamente, como quilowatt-horas por quilograma, $kW{\cdot}h{\cdot}kg^{-1}$).

$1\ kW{\cdot}h = (10^3\ J{\cdot}s^{-1}) \times (3.600\ s) = 3{,}6 \times 10^6\ J = 3{,}6\ MJ$, exatamente.

Uma **célula primária** é uma célula galvânica no interior da qual os reagentes são selados no momento da fabricação. Ela não pode ser recarregada. Quando ela se esgota, é descartada. Uma **célula a combustível** funciona como uma célula primária, mas os reagentes são fornecidos continuamente (Quadro 12.1).

TABELA 12.2 Reações de Baterias Comerciais*

Células primárias	
seca	$Zn(s)|ZnCl_2(aq), NH_4Cl(aq)|MnO(OH)(s)|MnO_2(s)|$grafita, 1,5 V
	Anodo: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$
	seguido por $Zn^{2+}(aq) + 4\ NH_3(g) \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$
	Catodo: $MnO_2(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow MnO(OH)(s) + OH^-(aq)$
	seguido por $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + NH_3(g)$
alcalina	$Zn(s)|ZnO(s)|OH^-(aq)|Mn(OH)_2(s)|MnO_2(s)|$grafita, 1,5 V
	Anodo: $Zn(s) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\ e^-$
	Catodo: $MnO_2(s) + 2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow Mn(OH)_2(s) + 2\ OH^-(aq)$
prata	$Zn(s)|ZnO(s)|KOH(aq)|Ag_2O(s)|Ag(s)|$ aço, 1,6 V
	Anodo: $Zn(s) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\ e^-$
	Catodo: $Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Ag(s) + 2\ OH^-(aq)$
Células secundárias	
chumbo-ácido	$Pb(s)|PbSO_4(s)|H^+(aq), HSO_4^-(aq)|PbO_2(s)|PbSO_4(s)|Pb(s)$, 2 V

Cilindro de carbono (catodo)

Copo de zinco (anodo)

MnO_2 + negro de fumo + NH_4Cl (eletrólito)

FIGURA 12.20 Célula seca comercial. A célula seca também é chamada de célula de Leclanché, para homenagear o engenheiro francês Georges Leclanché, que a inventou em 1886. O eletrólito é uma pasta umedecida.

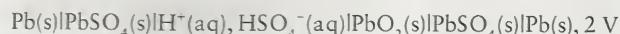



TABELA 12.2 Reações de Baterias Comerciais (*continuação*)

	Anodo: $Pb(s) + HSO_4^-(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2\,e^-$
	Catodo: $PbO_2(s) + 3\,H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$
nicad	$Cd(s)|Cd(OH)_2(s)|KOH(aq)|Ni(OH)_3(s)|Ni(OH)_2(s)|Ni(s)$, 1,25 V
	Anodo: $Cd(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,e^-$
	Catodo: $2\,Ni(OH)_3(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + 2\,OH^-(aq)$
sódio-enxofre	$Na(l)|Na^+(\text{solução})|S^{2-}(\text{solução})|S_8(l)$, 2,2 V
	Anodo: $2\,Na(l) \longrightarrow 2\,Na^+(\text{solução}) + 2\,e^-$
	Catodo: $S_8(l) + 16\,e^- \longrightarrow 8\,S^{2-}(\text{solução})$

*A notação das células é descrita na Seção 12.5.

A *célula seca* é a célula galvânica usada nas aplicações mais comuns, como os leitores portáteis de CD, controles remotos e lanternas (Fig. 12.20). O envólucro cilíndrico familiar de zinco serve como o anodo. No centro está o catodo, um cilindro de carbono. O interior do envólucro é coberto com um papel que serve de barreira porosa. O eletrodo é uma pasta úmida de cloreto de amônio, óxido de manganês(IV), grânulos finos de carbono e uma carga inerte, geralmente amido. A amônia produzida a partir dos íons amônio formam o íon complexo $Zn(NH_3)_4^{2+}$ com os íons Zn^{2+} e impedem seu acúmulo e a conseqüente redução do potencial.

Duas células primárias que fornecem um potencial mais estável e duradouro do que a célula seca são as células alcalina e de prata. A *célula alcalina* é semelhante a uma célula seca, porém usa um eletrólito alcalino, com o qual o eletrodo de zinco reage mais lentamente quando a bateria não está em uso. Em conseqüência, as células alcalinas tem vida mais longa do que as células secas. Elas são usadas em detetores de fumaça e dispositivos de proteção de força. O catodo da *célula de prata* é feito de Ag_2O. A fem relativamente alta das células de prata, com seus reagentes e produtos sólidos, é muito estável durante longos períodos de tempo e as células podem ter volume muito pequeno. Essas características a tornam requisitada para implantes médicos como marcapassos e implantes auditivos e para câmeras.

As **células secundárias** são células galvânicas que têm de ser carregadas antes do uso. Este tipo de célula é normalmente recarregável. As baterias usadas em microcomputadores e automóveis são células secundárias. No processo de carga, uma fonte de eletricidade inverte a reação de célula espontânea e cria uma mistura de reagentes que não está em equilíbrio. Após a carga, a célula pode produzir eletricidade novamente.

A *célula de chumbo-ácido* de uma bateria de automóvel é uma célula secundária formada por várias grades que agem como eletrodos (Fig. 12.21). Embora ela tenha energia específica baixa porque a área superficial total das grades é grande, a bateria pode gerar altas correntes durante os períodos curtos necessários para dar partida no motor. Os eletrodos são inicialmente formados por uma liga dura de chumbo-antimônio coberta com uma pasta de sulfato de chumbo(II). O eletrólito é ácido sulfúrico diluído. Durante a carga inicial, o sulfato de chumbo(II) reduz-se parcialmente a chumbo em um dos eletrodos. Este eletrodo agirá como anodo durante a descarga. Simultaneamente, durante a carga, parte do sulfato de chumbo(II) se oxida a óxido de chumbo(IV) no eletrodo que irá agir como catodo durante a descarga. A célula de chumbo-ácido, cujo potencial é 2 V, é usada em uma série de seis células que agem como fonte de potência de 12 V, capaz de dar partida no motor da maior parte dos veículos. Ela é usada, também, como fonte principal de energia nos veículos elétricos.

FIGURA 12.21 Uma bateria de chumbo-ácido é formada por um certo número de células ligadas em série. Uma série de seis células produz cerca de 12 V.

A *célula de lítio-íon* é usada em computadores portáteis, porque ela pode ser recarregada muitas vezes. O eletrólito deste tipo de bateria é feito de óxido de polipropileno ou óxido de polietileno, misturado com sais de lítio fundidos que depois são deixados para esfriar. Os materiais resultantes têm consistência de borracha e são bons condutores de íons Li^+. A baixa

QUADRO 12.1 Fronteiras da Química: Células a Combustível

Poucos lugares são mais inóspitos para a vida do que o espaço sideral. Qualquer ambiente, inclusive uma espaçonave, precisa de uma fonte de eletricidade e os astronautas precisam de água para beber e para a higiene. Como a massa de uma astronave deve ser a menor possível, as baterias – que normalmente fornecem energia a partir da oxidação de um metal – seriam muito pesadas. A eletricidade pode ser obtida a partir de reações de combustão que produzem calor, que, por sua vez, pode mover um gerador. Entretanto, produzir eletricidade pela queima de combustíveis é muito ineficiente, porque a energia é desperdiçada como calor.

O problema foi resolvido por Francis Bacon, um cientista e engenheiro britânico, que desenvolveu uma idéia proposta por Sir William Grove, em 1839. Uma *célula a combustível* gera eletricidade diretamente de uma reação química, como em uma bateria, mas usa reagentes que são fornecidos continuamente, como em um motor. Uma célula a combustível que opera com hidrogênio e oxigênio está instalada no ônibus espacial (veja a Figura L.1). Uma das vantagens é que o único produto da reação da célula, a água, pode ser utilizada pela tripulação.

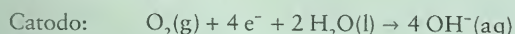
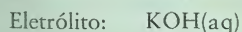
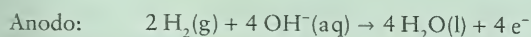
O desenvolvimento da célula a combustível levou a um novo tipo de tecnologia que utiliza reações redox eletroquimicamente e, portanto, com mais eficiência. As células fazem uso mais eficiente dos recursos, porque pouco calor é produzido e desperdiçado.

Em uma versão simplificada de célula a combustível, um combustível, como o gás hidrogênio, passa sobre um eletrodo de platina, o gás oxigênio passa por outro eletrodo semelhante e o eletrólito é uma solução de hidróxido de potássio em água. Uma membrana porosa separa os compartimentos dos dois eletrodos. Muitas variedades de células a combustível são possíveis e, em algumas, o eletrólito é uma membrana sólida de polímero ou uma cerâmica (veja a Seção 14.22). Três das mais promissoras células a combustível são a célula a combustível alcalina, a célula a combustível de ácido fosfórico e a célula a combustível de metanol.

A célula de hidrogênio-oxigênio usada no ônibus espacial é chamada de *célula a combustível alcalina*, porque seu eletrólito é alcalino:

Anodo: $2\,H_2(g) + 4\,OH^-(aq) \rightarrow 4\,H_2O(l) + 4\,e^-$

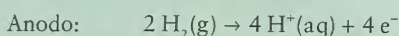
Eletrólito: $KOH(aq)$

Catodo: $O_2(g) + 4\,e^- + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,OH^-(aq)$

Embora o preço impeça seu uso em muitas aplicações práticas, as células a combustível alcalinas são as mais usadas na indústria aeroespacial.

Se um eletrólito ácido é usado, a água é produzida somente no catodo. Um exemplo é *a célula a combustível de ácido fosfórico.*

Anodo: $2\,H_2(g) \rightarrow 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$

Eletrólito: $H_3PO_4(aq)$

Catodo: $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$

Esta célula a combustível parece promissora para *sistemas combinados de calor e potência* (CHP). Nestes sistemas, a perda de calor é usada para aquecer prédios ou realizar trabalho. A eficiência em um sistema CHP pode chegar a 80%. Estes sistemas poderiam substituir sistemas de aquecimento e fontes de eletricidade em faculdades e universidades, hotéis e edifícios de apartamentos.

Embora o gás hidrogênio seja um combustível interessante, ele tem desvantagens em aplicações móveis, pois é difícil de armazenar e de manuseio perigoso. Uma possibilidade para células a combustível portáteis é armazenar o hidrogênio em nanotubos de carbono. As fibras de carbono trançadas são capazes de armazenar enormes quantidades de hidrogênio e fornecem densidade de energia duas vezes igual à da gasolina.

Até tais materiais serem desenvolvidos, um combustível interessante é o metanol, que é fácil de manipular e é rico em átomos de hidrogênio:

---

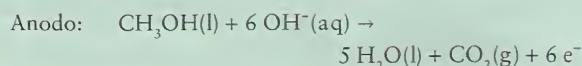
densidade de massa do lítio dá à célula a máxima densidade de energia disponível e a fem do potencial de eletrodo muito negativo do lítio pode atingir 4 V.

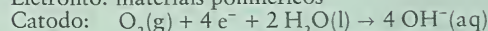
A *célula de sódio-enxofre* é uma das baterias mais surpreendentes (Fig. 12.22). Ela tem reagentes líquidos (sódio e enxofre) e um eletrodo sólido (uma cerâmica porosa de óxido de alumínio). A célula tem de operar em temperaturas da ordem de 320°C e é muito perigosa em caso de quebra. Como o sódio tem densidade baixa, essas células têm energia específica muito alta. Sua aplicação mais comum é em veículos elétricos. Quando o veículo está operando, o calor gerado pela bateria é suficiente para manter a temperatura.

FIGURA 12.22 Bateria de sódio-enxofre usada em veículos elétricos.

Células galvânicas práticas podem ser classificadas como células primárias (os reagentes estão selados em um estado carregado), células secundárias (que podem ser recarregadas) e células a combustível.

Esta membrana trocadora de prótons é usada nas células a combustível de hidrogênio e metanol, nas quais um catalisador no anodo produz hidrogênio a partir do metanol. Como a membrana permite a passagem de prótons, mas não de elétrons ("corrente iônica"), os prótons atravessam a membrana porosa e entram no catodo, onde eles se combinam com o oxigênio para formar água, enquanto os elétrons passam por um circuito externo ("corrente eletrônica").

Anodo: $CH_3OH(l) + 6\,OH^-(aq) \rightarrow 5\,H_2O(l) + CO_2(g) + 6\,e^-$

Eletrólito: materiais poliméricos

Catodo: $O_2(g) + 4\,e^- + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,OH^-(aq)$

Uma desvantagem do metanol, entretanto, é o fenômeno do "arraste eletro-osmótico", no qual os prótons que se movem através do polímero da membrana de eletrólito trocadora de prótons, que separa o anodo e o catodo, arrastam água e metanol para o compartimento do catodo. No catodo, o potencial é suficiente para oxidar CH_3OH a CO_2, reduzindo a eficiência da célula. Uma solução seria achar um material para o catodo que fosse seletivo para a redução do oxigênio, de modo a não oxidar o metanol que eventualmente passe.

Uma possibilidade muito interessante é a tecnologia da célula a biocombustível. Uma célula a biocombustível é semelhante a uma célula a combustível convencional, mas o catalisador de platina é substituído por enzimas ou mesmo organismos completos. A eletricidade seria extraída com moléculas orgânicas capazes de suportar a transferência de elétrons. Uma aplicação seria seu uso como fonte de eletricidade para implantes médicos, como marca-passos, talvez até usando a glicose do sangue como combustível.

COMO VOCÊ PODE CONTRIBUIR?

Existem muitos obstáculos que devem ser superados antes que as células a combustível atinjam o potencial necessário para nos suprir de energia, livre de poluição. As células a combustível de hidrogênio são as mais atraentes, porque usam um combustível renovável. O hidrogênio pode ser obtido da água dos oceanos. O desafio é extraí-lo da água do mar usando energia solar e encontrar meios seguros para transporte e armazenagem. Muitos problemas práticos das células a combustível também têm de ser resolvidos, como o controle da corrosão pelos eletrólitos e a redução da temperatura de operação. O conceito de biocélula é muito recente e o potencial – bem como os problemas envolvidos – é enorme, porém desafiador.

Exercícios Relacionados: 12.67 e 12.68

Leitura complementar: Breakthrough Technologies Institute, "The Online Fuel Cell Information Center," http://www.fuelcells.org/. C. Hayhurst, *Hydrogen Power: New Ways of Turning Fuel Cells into Energy (the Library of Future Energy)*, Rosen Publishing Group: 2003. P. Weiss, "Pocket sockets," *Science News*, vol. 162, September 7, 2002, pp. 155-156. E. Willcocks, "Fuel cells go mobile," *Chemistry in Britain*, January 2003, p. 27

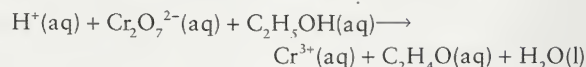
CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Balancear as equações químicas de reações redox pelo método das semi-reações (Caixa de Ferramentas 12.1 e Exemplos 12.1 e 12.2.
- ❑ 2 Estimar a energia livre das reações a partir da fem de uma célula (Exemplo 12.3).
- ❑ 3 Escrever o diagrama de célula de uma reação redox (Teste 12.4)
- ❑ 4 Escrever a equação química de uma reação de célula a partir do diagrama de célula (Caixa de Ferramentas 12.2 e Exemplo 12.4).
- ❑ 5 Determinar o potencial padrão de um eletrodo a partir da fem da célula (Exemplo 12.5).
- ❑ 6 Calcular o potencial padrão de uma semi-reação (Exemplo 12.6).
- ❑ 7 Predizer a direção espontânea de uma reação redox com o uso da série eletroquímica (Exemplo 12.7).
- ❑ 8 Calcular a constante de equilíbrio de uma reação a partir da fem padrão da célula (Caixa de Ferramentas 12.3 e Exemplo 12.8).
- ❑ 9 Usar a equação de Nernst para predizer a fem de uma célula (Exemplo 12.9).
- ❑ 10 Predizer os produtos mais prováveis da eletrólise de uma solução, em água, a partir de potenciais padrão (Exemplo 12.10).
- ❑ 11 Calcular a quantidade de produto produzida na eletrólise (Caixa de Ferramentas 12.4 e Exemplos 12.11, 12.12 e 12.13).
- ❑ 12 Descrever a corrosão e as formas de proteção do ferro contra a corrosão (Seção 12.14).
- ❑ 13 Descrever a operação de células práticas comerciais (Seção 12.15).

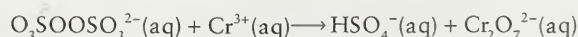
EXERCÍCIOS

Considere a temperatura de 25°C (298 K) para os exercícios seguintes, a não ser que outra seja especificada.

Equações Redox

12.1 A seguinte reação redox é usada, em meio ácido, no "bafômetro" para determinar o nível de álcool no sangue:

$$H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + C_2H_5OH(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + C_2H_4O(aq) + H_2O(l)$$

(a)Identifique os elementos que mudam de estado de oxidação e indique os números de oxidação inicial e final desses elementos. (b) Escreva e balanceie a semi-reação de oxidação. (c) Escreva e balanceie a semi-reação de redução. (d) Combine as semi-reações para obter a equação redox balanceada.

12.2 A seguinte reação redox entre íons persulfato e íons crômio é conduzida em água em meio ácido:

$$O_3SOOSO_3^{2-}(aq) + Cr^{3+}(aq) \longrightarrow HSO_4^-(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq)$$

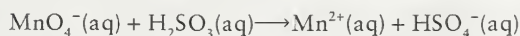
(a) Identifique os elementos que mudam de estado de oxidação e indique os números de oxidação inicial e final desses elementos. (b) Escreva e balanceie a semi-reação de oxidação. (c) Escreva e balanceie a semi-reação de redução. (d) Combine as semi-reações para obter a equação redox balanceada.

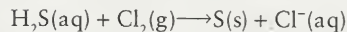
12.3 Balanceie as seguintes equações esquemáticas, usando as semi-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução ácida. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.

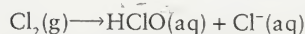
(a) Reação do íon tiossulfato com o gás cloro:

$$Cl_2(g) + S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

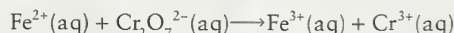
(b) Ação do íon permanganato sobre ácido sulfuroso:

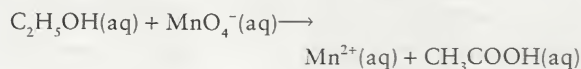
$$MnO_4^-(aq) + H_2SO_3(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + HSO_4^-(aq)$$

(c) Reação do ácido sulfídrico com cloro:

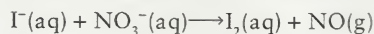
$$H_2S(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow S(s) + Cl^-(aq)$$

(d) Reação do cloro em água:

$$Cl_2(g) \longrightarrow HClO(aq) + Cl^-(aq)$$

12.4 Balanceie as seguintes equações esquemáticas, usando as semi-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução ácida. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.

(a) Conversão do ferro(II) a ferro(III) pelo íon dicromato:

$$Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Cr^{3+}(aq)$$

(b) Formação do ácido acético a partir de etanol pela ação do íon permanganato:

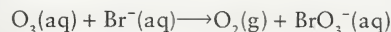
$$C_2H_5OH(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CH_3COOH(aq)$$

(c) Reação do iodeto com ácido nítrico:

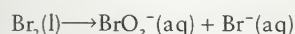
$$I^-(aq) + NO_3^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + NO(g)$$

(d) Reação do sulfeto de arsênio(III) com ácido nítrico:

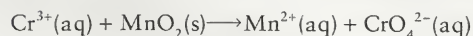
$$As_2S_3(s) + NO_3^-(aq) \longrightarrow H_3AsO_4(aq) + S(s) + NO(g)$$

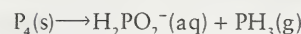
12.5 Balanceie as seguintes equações esquemáticas, usando as semi-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução básica. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.

(a) Ação do ozônio sobre íons brometo:

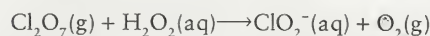
$$O_3(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + BrO_3^-(aq)$$

(b) Reação de bromo em água:

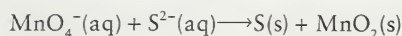
$$Br_2(l) \longrightarrow BrO_3^-(aq) + Br^-(aq)$$

(c) Formação dos íons cromato a partir de íons crômio(III):

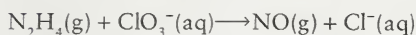
$$Cr^{3+}(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

(d) Reação do fósforo elementar para formar fosfina, PH_3, um gás venenoso com odor de peixes em decomposição:

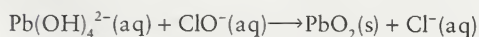
$$P_4(s) \longrightarrow H_2PO_2^-(aq) + PH_3(g)$$

12.6 Balanceie as seguintes equações esquemáticas, usando as semi-reações de oxidação e redução. Todas as reações ocorrem em solução básica. Identifique o agente oxidante e o agente redutor em cada reação.

(a) Produção de íons clorito a partir de heptóxido de dicloro:

$$Cl_2O_7(g) + H_2O_2(aq) \longrightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g)$$

(b) Ação de íons permanganato sobre íons sulfito:

$$MnO_4^-(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow S(s) + MnO_2(s)$$

(c) reação da hidrazina com íons clorato:

$$N_2H_4(g) + ClO_3^-(aq) \longrightarrow NO(g) + Cl^-(aq)$$

(d) Reação dos íons plumbito com íons hipoclorito:

$$Pb(OH)_4^{2-}(aq) + ClO^-(aq) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq)$$

12.7 O composto P_4S_3 é oxidado por íons nitrato em solução ácida para dar ácido fosfórico, íons sulfato e óxido nítrico, NO. Escreva a equação balanceada de cada semi-reação e a equação da reação total.

12.8 O hidrogenofosfito de ferro(II), $FeHPO_3$, é oxidado por íons hipoclorito em solução básica. Os produtos são íon cloreto, íon fosfato e hidróxido de ferro(III). Escreva a equação balanceada de cada semi-reação e a equação da reação total.

Células Galvânicas

12.9 Escreva as semi-reações e a equação balanceada das reações de célula de cada uma das seguintes células galvânicas:

(a) $Ni(s)|Ni^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$

(b) $C(gr)|H_2(g)|H^+(aq)||Cl^-(aq)|Cl_2(g)|Pt(s)$

(c) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Ce^{4+}(aq),Ce^{3+}(aq)|Pt(s)$

(d) $Pt(s)|O_2(g)|H^+(aq)||OH^-(aq)|O_2(g)|Pt(s)$

(e) $Pt(s)|Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)||Cl^-(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$

12.10 Escreva as semi-reações e a equação balanceada das reações de célula de cada uma das seguintes células galvânicas:

(a) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Cu^+(aq)|Cu(s)$

(b) $Cr(s)|Cr^{2+}(aq)||Au^{3+}(aq)|Au(s)$

(c) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$

(d) $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$

(e) $Hg(l)|Hg_2^{2-}(aq)||MnO_4^-(aq),Mn^{2+}(aq),H^+(aq)|Pt(s)$

12.11 Escreva as semi-reações, a equação balanceada das reações de célula e o diagrama da célula das seguintes reações simplificadas:
(a) $Ni^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Ni(s) + Zn^{2+}(aq)$
(b) $Ce^{4+}(aq) + I^-(aq) \rightarrow I_2(s) + Ce^{3+}(aq)$
(c) $Cl_2(g) + H_2(g) \rightarrow HCl(aq)$
(d) $Au^+(aq) \rightarrow Au(s) + Au^{3+}(aq)$

12.12 Escreva as semi-reações, a equação balanceada das reações de célula e o diagrama da célula das seguintes reações não-balanceadas:
(a) $Mn(s) + Ti^{2+}(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + Ti(s)$
(b) $Fe^{3+}(aq) + H_2(g) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H^+(aq)$
(c) $Cu^+(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$
(d) $MnO_4^-(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}(aq) + H_2O(l)$

12.13 Escreva as semi-reações e projete uma célula galvânica (escreva o diagrama da célula) para estudar cada uma das seguintes reações.
(a) $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$, um equilíbrio de solubilidade
(b) $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$, a reação de neutralização de Brønsted
(c) $Cd(s) + 2\,Ni(OH)_3(s) \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,Ni(OH)_2(s)$, a reação da célula níquel-cádmio (nicad)

12.14 Escreva as semi-reações e projete uma célula galvânica (escreva o diagrama da célula) para estudar cada uma das seguintes reações.
(a) $AgNO_3(aq) + KI(aq) \rightarrow AgI(s) + KNO_3(aq)$, uma reação de precipitação
(b) $H_3O^+(aq, concentrado) \rightarrow H_3O^+(aq, diluído)$
(c) $Zn(s) + Ag_2O(s) \rightarrow ZnO(s) + 2\,Ag(s)$, a reação da célula de prata.

12.15 (a) Escreva as semi-reações balanceadas da reação redox entre uma solução acidificada de permanganato de potássio e cloreto de ferro(II). (b) Escreva a equação balanceada da reação da célula e projete uma célula galvânica para estudar a reação (escreva o diagrama de célula).

12.16 (a) Escreva as semi-reações balanceadas da reação redox entre o dicromato de sódio e o nitrato de mercúrio(I) em uma solução ácida. (b) Escreva a equação balanceada da reação da célula e projete uma célula galvânica para estudar a reação (escreva o diagrama de célula).

12.17 Prediga a fem padrão de cada uma das seguintes células galvânicas.
(a) $Pt(s)|Cr^{3+}(aq),Cr^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$
(b) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$
(c) $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-(aq)||Hg_2^{2+}(aq)|Hg(l)$
(d) $C(gr)|Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)||Pb^{4+}(aq),Pb^{2+}(aq)|Pt(s)$

12.18 Prediga a fem padrão de cada uma das seguintes células galvânicas.
(a) $Pt(s)|Fe^{3+}(aq),Fe^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$
(b) $U(s)|U^{3+}(aq)||V^{2+}(aq)|V(s)$
(c) $Sn(s)|Sn^{2+}(aq)||Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)|Pt(s)$
(d) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Au^+(aq)|Au(s)$

12.19 Calcule a energia livre padrão das seguintes células galvânicas (a fem padrão das células foi obtida no Exercício 12.17). Use os coeficientes com o menor número inteiro quando escrever as equações químicas.
(a) $Pt(s)|Cr^{3+}(aq),Cr^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$
(b) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$
(c) $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-(aq)||Hg_2^{2+}(aq)|Hg(l)$
(d) $C(gr)|Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)||Pb^{4+}(aq),Pb^{2+}(aq)|Pt(s)$

12.20 Prediga a fem padrão e calcule a energia livre padrão das células galvânicas cujas reações são:
(a) $3\,Zn(s) + 2\,Bi^{3+}(aq) \rightarrow 3\,Zn^{2+}(aq) + 2\,Bi(s)$
(b) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$ em solução ácida.
(c) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$ em solução básica.
(d) $3\,Au^+(aq) \rightarrow 2\,Au(s) + Au^{3+}(aq)$

12.21 Um estudante recebeu uma semicélula padrão, $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)$, e outra semicélula contendo um metal M, desconhecido, imerso em 1,00 M $M(NO_3)_2(aq)$. Quando o cobre foi ligado como anodo, a 25°C, a fem medida da célula foi −0,689 V. Qual é o potencial de redução do par desconhecido M^{2+}/M?

12.22 Um estudante recebeu uma semicélula padrão, $Fe(s)|Fe^{2+}(aq)$, e outra semicélula contendo um metal M, desconhecido, imerso em 1,00 M $MNO_3(aq)$. Quando as duas semicélulas foram ligadas, em 25°C, a célula completa funcionou como uma célula galvânica com $E = -1{,}24$ V. A reação prosseguiu durante a noite e os dois eletrodos foram pesados. O eletrodo de ferro estava mais leve e o eletrodo do metal desconhecido mais pesado do que no início. Qual é o potencial de redução do par desconhecido M^+/M?

12.23 Arranje os seguintes metais na ordem crescente de força como agentes redutores de espécies dissovidas em água: (a) Cu, Zn, Cr, Fe; (b) Li, Na, K, Mg; (c) U, V, Ti, Al; (d) Ni, Sn, Au, Ag.

12.24 Arranje as seguintes espécies em ordem crescente de força como agentes oxidantes de espécies dissolvidas em água: (a) Co^{2+}, Cl_2, Ce^{4+}, In^{3+}; (b) NO_3^-, ClO_4^-, HBrO, $Cr_2O_7^{2-}$ todos em solução ácida; (c) O_2, O_3, HClO, HBrO, todos em solução ácida; (d) O_2, O_3, ClO^-, BrO^-, todos em solução básica.

12.25 Suponha que os seguintes pares redox são unidos para formar uma célula galvânica que gere corrente elétrica em condições padrão. Identifique o agente oxidante e o agente redutor, escreva o diagrama da célula e calcule a fem padrão da célula: (a) Co^{2+}/Co e Ti^{3+}/Ti^{2+}; (b) La^{3+}/La e U^{3+}/U; (c) H^+/H_2 e Fe^{3+}/Fe^{2+}; (d) $O_3/O_2,OH^-$ e Ag^+/Ag.

12.26 Suponha que os seguintes pares redox são unidos para formar uma célula galvânica que gere corrente elétrica em condições padrão. Identifique o agente oxidante e o agente redutor, escreva o diagrama da célula e calcule a fem padrão da célula: (a) Pt^{2+}/Pt e AgF/Ag, F^-; (b) Cr^{3+}/Cr^{2+} e I_3^-/I^-; (c) H^+/H_2 e Ni^{2+}/Ni; (d) O_3/O_2, OH^- e $O_3,H^+/O_2$.

12.27 Identifique, na lista a seguir, as reações em que $K > 1$. Identifique, para essas reações, o agente oxidante e calcule a fem padrão da célula:
(a) $Cl_2(g) + 2\,Br^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + Br_2(l)$
(b) $MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,Ce^{3+}(aq) \rightarrow 5\,Ce^{4+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$
(c) $2\,Pb^{2+}(aq) \rightarrow Pb(s) + Pb^{4+}(aq)$
(d) $2\,NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$

12.28 Identifique, na lista a seguir, as reações em que $K > 1$. Escreva, para essas reações, as semi-reações balanceadas de oxidação e de redução. Mostre que $K > 1$ pelo cálculo da energia livre de reação. Use os menores coeficientes inteiros para balancear as reações.
(a) $Mg^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow ?$

(b) $Al(s) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow ?$

(c) $Hg_2^{2+}(aq) + Ce^{3+}(aq) \rightarrow ?$

(d) $Zn(s) + Sn^{2+}(aq) \rightarrow ?$

(e) $O_2(g) + H^+(aq) + Hg(l) \rightarrow ?$

12.29 (a) Use os dados do Apêndice 2B para escrever a reação de desproporcionação de $Au^+(aq)$. (b) Use os potenciais padrão adequados para determinar se a desproporcionação de Au^+ é espontânea em água.

12.30 (a) Use os dados do Apêndice 2B para escrever a reação de desproporcionação de Sn^{2+}. (b) Use os potenciais padrão adequados para determinar se a desproporcionação de Sn^{2+} é espontânea em água.

12.31 Use os dados disponíveis no Apêndice 2B para calcular o potencial padrão da semi-reação $U^{4+}(aq) + 4\ e^- \rightarrow U(s)$.

12.32 Use os dados disponíveis no Apêndice 2B para calcular o potencial padrão da semi-reação $Ti^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightarrow Ti(s)$.

12.33 Determine as constantes de equilíbrio das seguintes reações nas células especificadas:
(a) $Mn(s) + Ti^{2+}(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + Ti(s)$
(b) $In^{3+}(aq) + U^{3+}(aq) \rightarrow In^{2+}(aq) + U^{4+}(aq)$

12.34 Determine as constantes de equilíbrio das seguintes reações nas células especificadas:
(a) $2\ Fe^{3+}(aq) + H_2(g) \rightarrow 2\ Fe^{2+}(aq) + 2\ H^+(aq)$
(b) $Cr(s) + Zn^{2+}(aq) \rightarrow Cr^{2+}(aq) + Zn(s)$

12.35 Calcule o quociente de reação, *Q*, da reação de célula, dado o valor da fem medida da célula. Balanceie as equações químicas usando os coeficientes de menor número inteiro.
(a) $Pt(s)|Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)||Pb^{4+}(aq), Pb^{2+}(aq)|C(gr)$, $E = +1,33$ V.
(b) $Pt(s)|O_2(g)|H^+(aq)||Cr_2O_7^{2-}(aq), H^+(aq), Cr^{3+}(aq)|Pt(s)$, $E = +0,10$ V.

12.36 Calcule o quociente de reação, *Q*, da reação de célula, dado o valor da fem medida da célula. Balanceie as equações químicas usando os coeficientes de menor número inteiro.
(a) $Ag(s)|Ag^+(aq)||ClO_4^-(aq),H^+(aq),ClO_3^-(aq)|Pt(s)$, $E = +0,40$ V.
(b) $C(gr)|Cl_2(g)|Cl^-(aq)||Au^{3+}(aq)|Au(s)$, $E = 0,00$ V.

12.37 Uma célula de concentração é formada por dois pares redox idênticos, no catodo e no anodo, em diferentes concentrações de íons nos respectivos compartimentos. Calcule *E* para as seguintes células de concentração:
(a) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq, 0,0010\ mol\cdot L^{-1})||Cu^{2+}(aq, 0,010\ mol\cdot L^{-1})|Cu(s)$
(b) $Pt(s)|H_2(g, 1\ bar)|H^+(aq, pH = 4,0)||H^+(aq, pH = 3,0)|H_2(g, 1\ bar)|Pt(s)$

12.38 Uma célula de concentração é formada por dois pares redox idênticos, no catodo e no anodo, em diferentes concentrações de íons nos respectivos compartimentos. Calcule *E* para as seguintes células de concentração:
(a) $Pb(s)|Pb^{2+}(aq, ?)||Pb^{2+}(aq, 0,10\ mol\cdot L^{-1})|Pb(s)$, $E = +0,050$ V.
(b) $Pt(s)|Fe^{3+}(aq, 0,10\ mol\cdot L^{-1}),Fe^{2+}(aq, 1,0\ mol\cdot L^{-1})||Fe^{3+}(aq, ?),Fe^{2+}(aq, 0,0010\ mol\cdot L^{-1})|Pt(s)$, $E = +0,10$ V.

12.39 Determine a fem das seguintes células.
(a) $Pt(s)|H_2(g, 1,0\ bar)|HCl(aq, 0,075\ M)||HCl(aq, 1,0\ mol\cdot L^{-1})|H_2(g, 1,0\ bar)|Pt(s)$
(b) $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 0,37\ mol\cdot L^{-1})||Ni^{2+}(aq, 0,059\ mol\cdot L^{-1})|Ni(s)$
(c) $Pt(s)|Cl_2(g, 250\ Torr)|HCl(aq, 1,0\ M)||HCl(aq, 0,85\ M)|H_2(g, 125\ Torr)|Pt(s)$
(d) $Sn(s)|Sn^{2+}(aq, 0,277\ mol\cdot L^{-1})||Sn^{4+}(aq, 0,867\ mol\cdot L^{-1}), Sn^{2+}(aq, 0,55\ mol\cdot L^{-1})|Pt(s)$

12.40 Determine a fem das seguintes células:
(a) $Cr(s)|Cr^{3+}(aq, 0,37\ mol\cdot L^{-1})||Pb^{2+}(aq, 9,5 \times 10^{-3}\ mol\cdot L^{-1})|Pb(s)$
(b) $Pt(s)|H_2(g, 2,0\ bar)|H^+(pH = 3,5)||Cl^-(aq, 0,75\ mol\cdot L^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$
(c) $C(gr)|Sn^{4+}(aq, 0,059\ mol\cdot L^{-1}), Sn^{2+}(aq, 0,059\ mol\cdot L^{-1})||Fe^{3+}(aq, 0,15\ mol\cdot L^{-1}), Fe^{2+}(aq, 0,15\ mol\cdot L^{-1})|Pt(s)$
(d) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq, 0,025\ mol\cdot L^{-1})||Cl^-(aq, 0,67\ mol\cdot L^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$

12.41 Determine a quantidade desconhecida nas seguintes células:
(a) $Pt(s)|H_2(g, 1,0\ bar)|H^+(pH = ?)||Cl^-(aq, 1,0\ mol\cdot L^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$, $E = +0,33$ V.
(b) $C(gr)|Cl_2(g, 1,0\ bar)|Cl^-; (aq, ?)||MnO_4^-(aq, 0,010\ mol\cdot L^{-1}), H^+(pH = 4,0), Mn^{2+}(aq, 0,10\ mol\cdot L^{-1})|Pt(s)$, $E = -0,30$ V.

12.42 Determine a quantidade desconhecida nas seguintes células:
(a) $Pt(s)|H_2(g, 1,0\ bar)|H^+(pH = ?)||Cl^-(aq, 1,0\ mol\cdot L^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$, $E = +0,30$ V.
(b) $Pb(s)|Pb^{2+}(aq, ?)||Ni^{2+}(aq, 0,10\ mol\cdot L^{-1})|Ni(s)$, $E = +0,040$ V.

12.43 Um eletrodo de estanho em 0,015 M $Sn(NO_3)_2(aq)$ está ligado a um eletrodo de hidrogênio cuja pressão de H_2 é 1,0 bar. Se o potencial da célula for 0,061 V, em 25°C, qual será o pH do eletrólito no eletrodo de hidrogênio?

12.44 Um eletrodo de chumbo em 0,010 M $Pb(NO_3)_2(aq)$ está ligado a um eletrodo de hidrogênio cuja pressão de H_2 é 1,0 bar. Se o potencial da célula for 0,057 V, a 25°C, qual será o pH do eletrólito no eletrodo de hidrogênio?

12.45 (a) Use os dados do Apêndice 2B para calcular o produto de solubilidade de Hg_2Cl_2. (b) Compare esse número com o valor listado na Tabela 11.4 e comente a diferença.

12.46 (a) O potencial padrão de redução de Ag_2CrO_4 a Ag(s) e íons cromato é 0,446 V. Escreva a semi-reação balanceada da redução do cromato de prata. (b) Use os dados da parte (a) e do Apêndice 2B para calcular o produto de solubilidade do $Ag_2CrO_4(s)$.

12.47 Examine a célula $Ag(s)|Ag^+(aq, 5,0\ mmol\cdot L^{-1})||Ag^+(aq, 0,15\ mol\cdot L^{-1})|Ag(s)$. Será que ela pode fornecer trabalho? Se este for o caso, qual é o trabalho máximo que ela pode fornecer (por mol de Ag)?

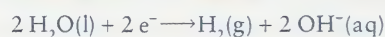
12.48 Examine a célula $Ag(s)|Ag^+(aq, 2,1 \times 10^{-4}\ mol\cdot L^{-1})||Pb^{2+}(aq, 0,10\ mol\cdot L^{-1})|Pb(s)$. Será que ela pode fornecer trabalho? Se este for o caso, qual é o trabalho máximo que ela pode fornecer (por mol de Pb)? (b) Qual é o valor de ΔH_r da reação de célula e qual é o sinal de ΔS_r?

12.49 Suponha que o eletrodo de referência da Tabela 12.1 seja o eletrodo-padrão de calomelano, Hg_2Cl_2/Hg, $Cl^-([Cl^-] = 1{,}00$ mol. $L^{-1})$, com $E°$ definido como zero. Neste sistema, qual será o valor do potencial de (a) o eletrodo padrão de hidrogênio, (b) o par redox Cu^{2+}/Cu padrão?

12.50 Examine novamente a questão proposta no Exercício 12.49 imaginando, porém, que um eletrodo de calomelano saturado (a solução é saturada com KCl em substituição a $[Cl^-] = 1{,}00$ mol·L^{-1}) substitui o eletrodo padrão de calomelano. Como essa mudança afetaria as respostas do Exercício 12.49? A solubilidade do cloreto de potássio é 35 g/(100 mL de H_2O).

Eletrólise

Para os exercícios desta seção, baseie suas respostas nos potenciais listados na Tabela 12.1 ou no Apêndice 2B. Para a redução e oxidação da água em pH = 7 considere:

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \qquad E = -0{,}42 \text{ V em pH} = 7$$

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82 \text{ V em pH} = 7$$

Ignore outros fatores como a passivação e o sobrepotencial.

12.51 Uma solução 1 M $NiSO_4$(aq) sofreu eletrólise com eletrodos inertes. Escreva (a) a reação do catodo; (b) a reação do anodo. (c) Imaginando nenhum sobrepotencial ou apassivamento nos eletrodos, qual é o potencial mínimo que deve ser fornecido à célula para que se inicie a eletrólise?

12.52 Uma solução 1 M KBr(aq) sofreu eletrólise com eletrodos inertes. Escreva (a) a reação do catodo; (b) a reação do anodo. (c) Imaginando nenhum sobrepotencial ou apassivamento nos eletrodos, qual é o potencial mínimo que deve ser fornecido à célula para que se inicie a eletrólise?

12.53 Soluções de (a) Mn^{2+}; (b) Al^{3+}; (c) Ni^{2+}; (d) Au^{3+}, 1,0 mol·L^{-1} em água, são eletrolisadas em pH = 7. Qual é a espécie reduzida no catodo, o íon do metal ou a água?

12.54 O anodo de uma célula eletrolítica foi construído com (a) Cr; (b) Pt; (c) Cu; (d) Ni. Qual é a espécie oxidada no anodo, o íon do metal ou a água? O eletrólito é uma solução 1,0 M dos metais oxidados, em pH = 7.

12.55 Uma carga total de 4,5 kC passa através de uma célula eletrolítica. Determine a quantidade de substância produzida em cada caso: (a) a massa (em gramas) do metal bismuto a partir de uma solução de nitrato de bismuto; (b) o volume de gás hidrogênio (em litros, em 273 K e 1,00 atm) a partir de uma solução em ácido sulfúrico; (c) a massa de cobalto (em gramas) a partir de uma solução de cloreto de cobalto(III).

12.56 Uma carga total de 96,5 kC passa através de uma célula eletrolítica. Determine a quantidade de substância produzida em cada caso: (a) a massa (em gramas) do metal prata a partir de uma solução de nitrato de prata; (b) o volume de gás cloro (em litros, em 273 K e 1,00 atm) a partir de uma solução de salmoura (solução concentrada de cloreto de sódio); (c) a massa de cobre (em gramas) a partir de uma solução de cloreto de cobre(II).

12.57 (a) Quanto tempo é necessário para depositar, por galvanização, 1,50 g de prata a partir de uma solução de nitrato de prata, usando uma corrente de 13,6 mA? (b) Quando a mesma corrente é usada pelo mesmo tempo, qual é a massa de cobre depositada a partir de uma solução de sulfato de cobre(II)?

12.58 (a) Quando uma corrente de 324 mA é usada por 7,0 h, qual é o volume de gás flúor (em litros, em 273 K e 1,0 atm) que pode ser produzido a partir de uma mistura fundida de fluoretos de potássio e de hidrogênio? (b) Usando a mesma corrente e o mesmo tempo, quantos litros de gás oxigênio serão produzidos, em 273 K e 1,0 atm, por eletrólise da água?

12.59 (a) Qual é a corrente necessária para produzir 2,5 g de metal crômio a partir de óxido de crômio(VI) em 12 h? (b) Qual é a corrente necessária para produzir 2,5 g de metal sódio, a partir de cloreto de sódio fundido, no mesmo tempo?

12.60 Qual é a corrente requerida para depositar, por galvanização, 6,66 μg de ouro em 30,0 min a partir de uma solução de cloreto de ouro(III) em água? (b) Quanto tempo é necessário para depositar 6,66 μg de crômio a partir de uma solução de dicromato de potássio, se a corrente é 100 mA?

12.61 Quando uma solução de cloreto de rutênio foi eletrolisada por 500 s com uma corrente igual a 120 mA, foram depositados 31,0 mg de rutênio. Qual é o número de oxidação do rutênio no cloreto de rutênio?

12.62 Uma amostra de 4,9 g de manganês foi produzida, a partir de uma solução de nitrato de manganês em água, quando uma corrente de 350 mA foi aplicada por 13,7 h. Qual é o número de oxidação do manganês no nitrato de manganês?

12.63 Uma corrente igual a 15,0 A depositou por galvanização 50,0 g de háfnio em 2,00 h a partir de uma solução em água Qual é o número de oxidação do háfnio na solução?

12.64 Houve perda de massa igual a 12,57 g, em 6,00 h, em um anodo de titânio quando uma corrente igual a 4,70 A foi usada em uma célula eletrolítica. Qual é o número de oxidação do titânio na solução?

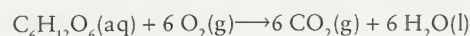
12.65 Um metal forma o sal MCl_3. A eletrólise do sal fundido, com uma corrente igual a 0,700 A por 6,63 h, produziu 3,00 g do metal. Qual é a massa molar do metal?

12.66 Thomas Edison enfrentou o problema de medir a eletricidade que cada um dos seus clientes usava. Sua primeira solução foi usar um "coulômetro" de zinco, uma célula eletrolítica em que a quantidade de eletricidade é determinada pela medida da massa de zinco depositada. Somente uma parte da corrente usada pelo cliente passava pelo coulômetro. (a) Que massa de zinco seria depositada em um mês (de 31 dias) se 1,0 mA de corrente passasse pela célula continuamente? (b) Uma solução alternativa para este problema é coletar o hidrogênio produzido por eletrólise e medir seu volume. Que volume seria armazenado em 273 K e 1,00 atm, nas mesmas condições? (c) Que método seria mais prático?

Impacto nos Materiais

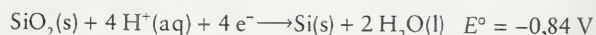
Veja o Quadro 12.1, no caso dos Exercícios 12.67 e 12.68

12.67 O organismo funciona como se fosse uma célula a combustível que usa oxigênio do ar para oxidar a glicose:

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

Durante a atividade normal, uma pessoa usa o equivalente a cerca de 10 MJ de energia por dia. Imagine que esse valor corresponda a ΔG e estime a corrente média que passa pelo corpo em um dia, supondo que toda a energia que utilizamos provenha da redução de O_2 na reação de oxidação da glicose. Veja o Quadro 12.1.

12.68 Uma célula fotoeletroquímica é uma célula eletroquímica que usa luz para provocar uma reação química. Este tipo de célula está sendo proposto para a produção de hidrogênio a par-

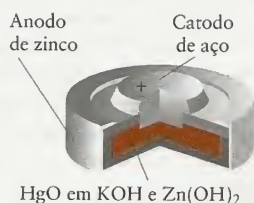
tir da água. Os eletrodos de silício de uma célula fotoeletroquímica reagem com água:

$$SiO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow Si(s) + 2\,H_2O(l) \quad E° = -0{,}84\ V$$

Calcule o potencial padrão da célula da reação entre silício e água em uma célula que também produz hidrogênio a partir da água.

12.69 Qual é (a) o eletrólito, (b) o agente oxidante da célula de mercúrio mostrada abaixo? (c) Escreva a reação total de uma célula de mercúrio.

Anodo de zinco

Catodo de aço

HgO em KOH e $Zn(OH)_2$

12.70 Qual é (a) o eletrólito, (b) o agente oxidante durante a descarga de uma bateria de chumbo-ácido? (c) Escreva a reação que ocorre no catodo durante a recarga de uma bateria de chumbo-ácido.

12.71 Explique como uma célula seca gera eletricidade.

12.72 Mede-se a densidade do eletrólito de uma bateria chumbo-ácido para verificar seu estado de carga. Explique como a densidade reflete o estado da carga da bateria.

12.73 (a) Qual é o eletrólito de uma célula de níquel-cádmio? (b) Escreva a reação que ocorre no anodo quando a célula está sendo carregada.

12.74 (a) Por que grades de chumbo-antimônio são usadas como eletrodo nas baterias chumbo-ácido em vez de placas lisas? (b) Qual é o agente redutor da bateria chumbo-ácido? (c) O potencial da célula chumbo-ácido é cerca de 2 V. Como, então, a bateria do carro pode produzir 12 V para o seu sistema elétrico?

12.75 O guidom de aço, banhado com crômio, de uma bicicleta sofreu um arranhão. O aparecimento de ferrugem devido ao ferro do aço será facilitado ou retardado pelo crômio?

12.76 Prepara-se uma solução por dissolução de 1 mol de $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ e $AgNO_3$ em um litro de água. Use somente os dados do Apêndice 2B para responder as seguintes questões. Identifique os metais (se houver algum) que quando adicionado a amostras desta solução, (a) não afetarão os íons Ni^{2+}, mas farão com que Cu e Ag se depositem, (b) deixarão os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em solução, mas forçarão a precipitação da prata, (c) deixarão os três íons de metal em solução, (d) deixarão Ni^{2+} e Ag^+ em solução, mas farão com que Cu precipite.

12.77 Suponha que 2,69 g de um sal de prata (AgX) foram dissolvidos em 550 mL de água. Foi nessessário usar uma corrente de 3,5 A durante 395,0 s para depositar toda a prata. (a) Qual é a percentagem em massa de prata no sal? (b) Qual é a fórmula do sal?

12.78 Três células eletrolíticas que contêm soluções de $CuNO_3$, $Sn(NO_3)_2$ e $Fe(NO_3)_3$, respectivamente, foram ligadas em série. Uma corrente de 3,5 A passou pelas células até que 3,05 g de cobre fossem depositados na primeira célula. (a) Que massas de estanho e ferro foram depositadas? (b) Por quanto tempo a corrente foi aplicada?

12.79 (a) Qual é a fórmula química aproximada da ferrugem? (b) Qual é o agente oxidante na formação da ferrugem? (c) Como a presença de sal acelera o processo de formação da ferrugem?

12.80 (a) Qual é a solução de eletrólito na formação da ferrugem? (b) Como são protegidos os objetos de aço (ferro) pela galvanização e pelos anodos de sacrifício? (c) Sugira dois metais que podem ser usados no lugar do zinco para a galvanização do ferro.

12.81 (a) Sugira dois metais que possam ser usados para a proteção catódica de uma tubulação de titânio. (b) Que fatores, além da posição relativa na série eletroquímica, devem ser considerados na prática? (c) Algumas vezes as tubulações de cobre em residências são ligadas a canos de ferro. Qual é o possível efeito do cobre sobre os canos de ferro?

12.82 (a) Será que o alumínio pode ser usado na proteção catódica de um tanque de aço de armazenamento subterrâneo? (b) Qual dos metais zinco, prata, cobre ou magnésio não pode ser usado como anodo de sacrifício em uma tubulação de ferro enterrada? Explique sua resposta. (c) Qual é a solução de eletrólito usada na proteção catódica de uma tubulação subterrânea, por um anodo de sacrifício?

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

Exercícios Integrados

12.83 Uma célula galvânica tem a seguinte reação de célula: $M(s) + 2\,Zn^{2+}(aq) \rightarrow 2\,Zn(s) + M^{4+}(aq)$. A fem padrão da célula é +0,16 V. Qual é o potencial padrão do par redox M^{4+}/M?

12.84 Use os dados do Apêndice 2B para calcular o potencial padrão da semi-reação $Ti^{4+}(aq) + 4\,e^- \rightarrow Ti(s)$.

12.85 O K_{ps} de $Cu(IO_3)_2$ é $1{,}4 \times 10^{-7}$. Use esse valor e os dados do Apêndice 2B para calcular o $E°$ da semi-reação $Cu(IO_3)_2(s) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s) + 2\,IO_3^-(aq)$.

12.86 O K_{ps} de $Ni(OH)_2$ é $6{,}5 \times 10^{-18}$. Use esse valor e os dados do Apêndice 2B para calcular o $E°$ da semi-reação $Ni(OH)_2(s) + 2\,e^- \rightarrow Ni(s) + 2\,OH^-(aq)$.

12.87 Responda as seguintes questões e, a cada resposta "sim", escreva a reação balanceada da célula e calcule a fem padrão da célula. (a) Será que o oxigênio do ar pode oxidar o metal prata em solução ácida? (b) Será que o oxigênio do ar pode oxidar o metal prata em solução básica?

12.88 Qual é o potencial padrão da redução do oxigênio a água em (a) uma solução ácida; (b) uma solução básica? (c) MnO_4^- é mais estável em uma solução aerada (uma solução saturada com gás oxigênio, em 1 atm) ácida ou em uma solução aerada básica? Explique sua conclusão.

12.89 Para cada reação espontânea nas condições normais, escreva o diagrama de célula, determine o potencial padrão e calcule o $\Delta G°$ da reação.

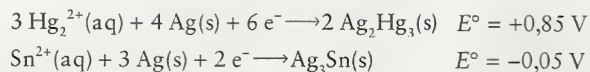
(a) $2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 6\,Hg(l) \rightarrow 3\,Hg_2^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$

(b) $2\,Hg^{2+}(aq) + 2\,Br^-(aq) \rightarrow Hg_2^{2+}(aq) + Br_2(l)$

(c) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,Pu^{3+}(aq) \rightarrow 6\,Pu^{4+}(aq) + 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$

12.90 O amalgama dentário, uma solução sólida de prata e estanho em mercúrio, era usado para preencher cavidades de

dentes. Duas das semi-reações que podem acontecer no material são

$$3\,Hg_2^{2+}(aq) + 4\,Ag(s) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Ag_2Hg_3(s) \quad E° = +0{,}85\ V$$
$$Sn^{2+}(aq) + 3\,Ag(s) + 2\,e^- \longrightarrow Ag_3Sn(s) \quad E° = -0{,}05\ V$$

Indique uma razão pela qual alguém pode sentir dor ao morder acidentalmente papel de alumínio tendo um dente com obturação de prata. Escreva uma equação química balanceada para justificar sua resposta.

12.91 Suponha que 25,0 mL de uma solução que contém íons Ag^+ em concentração desconhecida é titulado com 0,015 M KI(aq), em 25°C. Um eletrodo de prata é mergulhado nesta solução e seu potencial medido em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio. Um total de 16,7 mL de KI(aq) foi necessário para atingir o ponto estequiométrico, no potencial 0,325 V. (a) Qual é a concentração molar de Ag^+ na solução? (b) Determine o K_{ps} de AgI usando os dados eletroquímicos.

12.92 Suponha que 35,0 mL de 0,012 M Cu^+(aq) é titulado com 0,010 M KBr(aq), em 25°C. Um eletrodo de cobre é mergulhado nessa solução e seu potencial medido em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio. Que volume da solução de KBr deve ser adicionado para atingir o ponto estequiométrico. Qual será o potencial nesse ponto? $K_{ps}(CuBr) = 5{,}2 \times 10^{-9}$.

12.93 Use os dados do Apêndice 2B e o valor do potencial da semi-reação $F_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow 2\,HF(aq)$, $E° = +3{,}03$ V, para calcular o valor de K_a para HF.

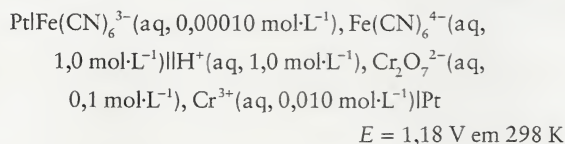
12.94 Os seguintes itens foram retirados de um almoxarifado para a construção de uma célula galvânica: dois becheres de 250 mL e uma ponte salina, um voltímetro com fios e pinças, 200. mL de 0,0080 M $CrCl_3$(aq), 200. mL de 0,12 M $CuSO_4$(aq), um pedaço de fio de cobre e um pedaço de metal cromado. (a) Descreva a construção da célula galvânica. (b) Escreva as semi-reações de redução. (c) Escreva a reação total da célula. (d) Escreva o diagrama de célula da célula galvânica. (e) Qual é a fem esperada para a célula?

12.95 Em um neurônio (uma célula nervosa), a concentração de íons K^+ dentro da célula é cerca de 20 a 30 vezes a concentração externa. Qual seria a diferença de potencial, entre o interior e o exterior da célula, que você esperaria medir se a diferença fosse devida somente ao desbalanço dos íons potássio?

12.96 A fem da célula $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, ?)||Pb^{2+}(aq, 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1})|Pb(s)$ é +0,661 V. (a) Qual é a molaridade dos íons Zn^{2+}? (b) Escreva uma equação que dê a concentração dos íons Zn^{2+} em função da fem, imaginando constantes os demais parâmetros da célula.

12.97 Calcule a fem padrão e a fem real para a célula galvânica $Pt(s)|Fe^{3+}(aq, 0{,}20\ mol{\cdot}L^{-1}), Fe^{2+}(aq, 0{,}0010\ mol{\cdot}L^{-1})||Ag^+(aq, 0{,}020\ mol{\cdot}L^{-1})|Ag(s)$. Comente a diferença dos valores.

12.98 A eletroquímica é um dos métodos principais usados na determinação de constantes de equilíbrio muito grandes ou muito pequenas. Para medir a constante de equilíbrio da reação de $Fe(CN)_6^{4-}$ com $Na_2Cr_2O_7$, a seguinte célula foi construída:

$$Pt|Fe(CN)_6^{3-}(aq, 0{,}00010\ mol{\cdot}L^{-1}), Fe(CN)_6^{4-}(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1})||H^+(aq, 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}), Cr_2O_7^{2-}(aq, 0{,}1\ mol{\cdot}L^{-1}), Cr^{3+}(aq, 0{,}010\ mol{\cdot}L^{-1})|Pt$$
$$E = 1{,}18\ V \text{ em } 298\ K$$

Escreva a reação da célula e determine a constante de equilíbrio.

12.99 Um cientista deseja construir um eletrodo que contém uma solução de íons V^{3+} e um eletrodo inerte de paládio. A semi-reação de interesse é $V^{3+}(aq) + 3\,e^- \rightarrow V(s)$. Entretanto, os únicos potenciais padrão listados para o vanádio são

$$V^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{2+}(aq) \quad E° = -0{,}256\ V$$
$$V^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow V(s) \quad E° = -1{,}175\ V$$

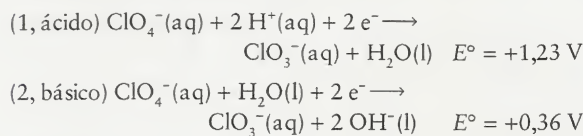
Determine o potencial padrão de $V^{3+}(aq) + 3\,e^- \rightarrow V(s)$.

12.100 Calcule o potencial padrão do par Cu^+/Cu a partir dos potenciais dos pares Cu^{2+}/Cu^+ e Cu^{2+}/Cu.

12.101 Quando um medidor de pH foi padronizado com uma solução tampão ácido bórico-borato com pH 9,40, o potencial da célula atingiu +0,060 V. Quando o tampão foi substituído por uma solução de concentração desconhecida de íons hidroxônio, a fem da célula foi +0,22 V. Qual é o pH da solução?

12.102 Mostre como um eletrodo de prata-cloreto de prata (prata em contato com AgCl sólido e uma solução de íons Cl^-) e um eletrodo de hidrogênio podem ser usados para medir (a) o pH; (b) o pOH.

12.103 A redução do ClO_4^- pode ser feita em solução ácida ou em solução básica. As duas semi-reações são

$$(1,\ \text{ácido})\ ClO_4^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + H_2O(l) \quad E° = +1{,}23\ V$$
$$(2,\ \text{básico})\ ClO_4^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + 2\,OH^-(l) \quad E° = +0{,}36\ V$$

(a) Obtenha a expressão da dependência do potencial da célula com o pH para cada uma das semi-reações e mostre qual é a relação entre esses dois processos. (b) Qual é o potencial de cada reação em solução neutra?

12.104 (a) Derive uma expressão que mostre a variação do potencial da célula durante a redução de Ag^+ a Ag(s), em função de $[Ag^+]$. (b) Mostre como este potencial está relacionado com os potenciais de redução dos halogenetos de prata AgX (X = Cl, Br, I) e seus valores de K_{ps}.

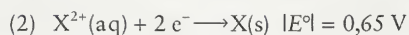
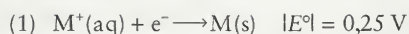
12.105 Uma mistura de 0,115 M $Mn(NO_3)_2$(aq) e 0,0950 M $Fe(NO_3)_2$(aq) foi colocada em um becher e o pH ajustado a 5,00 por adição de ácido nítrico. Dois eletrodos de platina foram mergulhados na solução e uma corrente passou pela solução para depositar os metais. (a) Escreva as semi-reações da redução dos íons dos metais e do provável processo de oxidação. (b) Use a resposta da parte (a) e ignore o possível efeito do sobrepotencial para calcular os potenciais em que Mn e Fe se depositam. (c) Que metal começará a se depositar primeiro? (d) Será que todo o metal que deposita primeiro foi precipitado antes do segundo metal começar a ser reduzido? Chegue à resposta calculando a concentração residual do metal que se deposita primeiro no ponto em que o segundo começa a ser reduzido.

12.106 Examine a eletrodeposição do cátion +1 de um metal, a partir de uma solução de concentração desconhecida, de acordo com a semi-reação $M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$, com potencial padrão $E°$. Quando a semicélula é ligada a uma semicélula de oxidação apropriada, e corrente passa, o cátion M^+ começa a se depositar no potencial E_1. A que valor (E_2) deve ser ajustado o potencial aplicado, relativamente a E_1, se 99,99% do metal deve ser removido da solução?

12.107 Examine a redução de uma molécula orgânica. (a) Descreva as alterações que ocorrem na estrutura dos orbitais moleculares quando um elétron é adicionado à molécula. Para onde vai o elétron em excesso? (b) Prediga o que acontece quando um elétron é adicionado a CH_3X, em que X = Cl, Br, ou I. (c) Para que halogênio a reação descrita na parte (b) seria mais fácil?

12.108 Os valores absolutos dos potenciais-padrão de dois metais M e X foram determinados e são

(1) $M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$ $|E°| = 0{,}25$ V

(2) $X^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow X(s)$ $|E°| = 0{,}65$ V

Quando os dois eletrodos são ligados, a corrente flui de M para X no circuito externo. Quando o eletrodo que corresponde à semi-reação 1 é ligado ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), a corrente flui de M para EPH. (a) quais são os sinais de $E°$ das duas semi-reações? (b) Qual é o potencial-padrão da célula construída com esses dois eletrodos?

12.109 Uma solução de Na_2SO_4 em água sofreu eletrólise por 30 min. 25 mL de oxigênio foram coletados no anodo sobre água, em 22°C e pressão total 722 Torr. Determine a corrente que foi usada para produzir o gás. Consulte a Tabela 8.3 para obter a pressão de vapor da água.

12.110 Uma solução de salmoura sofreu eletrólise por uma corrente de 2,0 A. Quanto tempo é necessário para coletar 20,0 L de gás cloro sobre água, em 20°C e pressão total 770. Torr? Imagine que a água já está saturada com cloro e não aumenta a concentração do gás. Consulte a Tabela 8,3 para obter a pressão de vapor da água.

12.111 Use somente os dados do Apêndice 2B e calcule a constante de acidez do HBrO.

12.112 Use os dados do Apêndice 2B e o valor do potencial da semi-reação $F_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow 2\,HF(aq)$, $E° = +3{,}03$ V, para calcular o valor de K_a para HF.

Cinética Química

13

Quais São as Idéias Importantes? As velocidades das reações químicas são descritas por expressões simples que nos permitem predizer a composição de uma mistura de reação a qualquer instante. Essas expressões também sugerem as etapas pelas quais as reações ocorrem.

Por que Precisamos Estudar Este Assunto? A cinética química nos oferece ferramentas para estudar as velocidades das reações químicas em nível macroscópico e em nível atômico. Em nível atômico, a cinética química permite a compreensão da natureza e dos mecanismos das reações químicas. Em nível macroscópico, as informações da cinética química permitem a modelagem de sistemas complexos, como o corpo humano e a atmosfera. O desenvolvimento de catalisadores, substâncias que aceleram as reações químicas, é um ramo da cinética química crucial para a indústria química, na solução de problemas muito importantes, como a fome no mundo e o desenvolvimento de novos combustíveis.

O que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Grande parte deste capítulo não depende de outros conhecimentos, mas seria útil rever o modelo cinético dos gases (Seção 4.13) e as constantes de equilíbrio (Seção 9.2).

Embora a termodinâmica nos informe a direção e a extensão de uma mudança química, ela não nos diz como nem em que velocidade a reação ocorre. Vimos que algumas reações termodinamicamente espontâneas – como a decomposição de benzeno em carbono e hidrogênio – parecem não ocorrer, enquanto outras – como as reações de transferência de próton – atingem o equilíbrio muito rapidamente. Neste capítulo, examinaremos os detalhes da progressão das reações, o que determina suas velocidades e como controlá-las. O estudo das velocidades das reações químicas é chamado de **cinética química**. Ao estudar a termodinâmica, levamos em conta apenas os estados inicial e final (o "destino") de um processo químico e ignoramos o que acontece entre eles. Na cinética química, estamos interessados nas etapas intermediárias do processo – os detalhes das mudanças que os átomos e moléculas sofrem durante as reações.

Este capítulo começa pelo estudo da determinação experimental das velocidades das reações e de como sua dependência da concentração é resumida de forma simples nas expressões conhecidas como *leis de velocidade*. As leis de velocidade têm dois usos principais. Em primeiro lugar, elas permitem predizer as concentrações dos reagentes e produtos de uma reação a qualquer instante. Depois, e esta é a razão principal de seu estudo, elas ajudam a esclarecer como essas reações ocorrem em nível molecular. Por fim, veremos como as substâncias conhecidas como catalisadores aceleram as reações e controlam os processos biológicos.

VELOCIDADES DE REAÇÃO

O que queremos dizer por "velocidade" de uma reação química? Informalmente, sabemos que uma reação é rápida quando os produtos são formados quase instantaneamente, como acontece em uma reação de precipitação ou em uma explosão (Fig. 13.1). Dizemos que uma reação é lenta quando os produtos levam um longo intervalo de tempo para se formar, como acontece na corrosão ou na decomposição de material orgânico (Fig. 13.2). Nossa primeira tarefa é estabelecer uma definição precisa, quantitativa, da velocidade de uma reação química.

FIGURA 13.1 As reações acontecem em velocidades muito diferentes. Algumas, como as explosões de dinamite, são muito rápidas. Cargas foram colocadas para demolir este prédio antigo. A reação química de cada explosão termina em uma fração de segundo. Os gases produzidos se expandem mais lentamente.

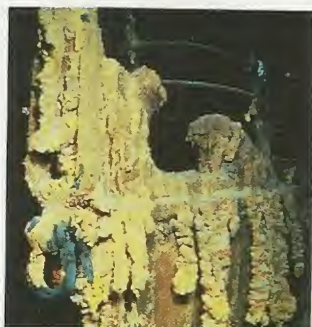



FIGURA 13.2 Algumas reações são muito lentas. É o caso da acumulação dos produtos da corrosão da proa do Titanic no leito frio do Oceano Atlântico.

Em cinética química, os colchetes representam a concentração molar, com as unidades $mol \cdot L^{-1}$ subentendidas.

13.1 Concentração e Velocidade de Reação

No dia-a-dia, a velocidade é definida como a mudança do valor de uma propriedade dividida pelo tempo que ela leva para ocorrer. Por exemplo, a velocidade de um automóvel, isto é, a velocidade da mudança de posição, é definida como sendo a distância percorrida dividida pelo tempo gasto. Obteremos a velocidade *média* se dividirmos a distância total do percurso pelo tempo gasto para cobri-lo. Obteremos a velocidade *instantânea* ao lermos o velocímetro a qualquer momento durante o percurso. Em química, queremos saber quão rapidamente os reagentes são consumidos ou os produtos são formados. Definimos a **velocidade de reação** como sendo a variação da concentração de um dos reagentes ou produtos dividida pelo tempo que a mudança leva para ocorrer. Como a velocidade pode mudar com o tempo, definimos a **velocidade média da reação** como sendo a variação da concentração molar de um reagente, R, $\Delta[R] = [R]_{t_2} - [R]_{t_1}$, durante o intervalo de tempo $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$\text{Velocidade média de desaparecimento de R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \qquad (1a)^*$$

Como os reagentes são consumidos em uma reação, a concentração molar de R decresce com o tempo e $\Delta[R]$ é negativo. O sinal negativo da Eq. 1a assegura que a velocidade é positiva, o que é a convenção normal da cinética química. Se seguirmos a concentração de um produto P, expressaremos a velocidade como:

$$\text{Velocidade média de formação de P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \qquad (1b)^*$$

Nesta expressão, $\Delta[P]$ é a variação da concentração molar de P no intervalo Δt: ela é uma quantidade positiva, porque o produto forma-se com o tempo.

EXEMPLO 13.1 Amostra de exercício: Cálculo da velocidade média de uma reação

Suponha que estamos estudando a reação $2\,HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ e que descobrimos que, no intervalo de 100. s, a concentração de HI decresceu de 4,00 $mmol \cdot L^{-1}$ para 3,50 $mmol \cdot L^{-1}$. Qual é a velocidade média da reação?

SOLUÇÃO Definimos a velocidade média da reação como

$$\begin{aligned}\text{Velocidade média de desaparecimento de HI} &= -\frac{(3{,}50 - 4{,}00)\,(\text{mmol HI})\cdot L^{-1}}{100.\,s} \\ &= 5{,}0 \times 10^{-3}\,(\text{mmol HI})\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}\end{aligned}$$

TESTE 13.1A A reação 2 $HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ foi conduzida em temperatura elevada e a concentração de HI decresceu de 6,00 $mmol \cdot L^{-1}$ para 4,20 $mmol \cdot L^{-1}$ em 200. s. Qual foi a velocidade média de reação?

[*Resposta*: $9{,}00 \times 10^{-3}$ (mmol HI)$\cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$]

TESTE 13.1B A hemoglobina (Hb) transporta oxigênio em nosso organismo na forma de um complexo: $Hb(aq) + O_2(aq) \rightarrow HbO_2(aq)$. Em uma solução de hemoglobina exposta ao oxigênio, a concentração de hemoglobina caiu de $1{,}2 \times 10^{-6}$ $mmol \cdot L^{-1}$ para $8{,}0 \times 10^{-7}$ $mmol \cdot L^{-1}$ em 0,10 µ s. Qual foi a velocidade média com que a hemoglobina reagiu com oxigênio naquela solução, em milimols por litro por microssegundo ($mmol \cdot L^{-1}$. µ s^{-1})?

No Exemplo 13.1, usamos milimols por litro por segundo ($mmol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$) para registrar a velocidade de reação, mas outras unidades de tempo (minutos ou horas) são comumente encontradas no caso de reações mais lentas. Note, também, que, quando registramos velocidades de reação, temos de ter cuidado em especificar a que espécie tal velocidade se refere. Por exemplo, a velocidade de consumo de HI é duas vezes a velocidade de formação de H_2 na reação do Exemplo 13.1, porque duas moléculas de HI são usadas para formar uma molécula de H_2. As relações entre as várias maneiras de registrar a velocidade de uma determinada reação são estabelecidas pela estequiometria da reação. Portanto, em nosso exemplo, concluimos que

$$-\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

Para evitar as ambigüidades associadas com as várias maneiras de registrar uma velocidade de reação, podemos usar a velocidade média única de uma reação sem especificar a espécie. A **velocidade média única** da reação $a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$ é qualquer uma das quatro quantidades iguais seguintes:

$$\text{Velocidade média única de reação} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t} \qquad (2)^*$$

A divisão pelos coeficientes estequiométricos leva em conta as relações estequiométricas entre reagentes e produtos. Não é necessário especificar as espécies quando se usa a velocidade média única, porque o valor da velocidade é o mesmo para todas as espécies. Entretanto, note que a velocidade média única depende dos coeficientes usados na equação balanceada e a equação química tem de ser especificada quando se registra uma velocidade única.

TESTE 13.2A A velocidade média da reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$, durante um certo tempo, é registrada como sendo 1,15 (mmol NH_3)$\cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. (a) Qual é a velocidade média, no mesmo período de tempo, em termos do desaparecimento de H_2? (b) Qual é a velocidade média única?

[*Resposta*: (a) 1,73 (mmol H_2)$\cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$; (b) 0,575 $mmol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$]

TESTE 13.2B Examine a reação do Exemplo 13.1. Qual é (a) a velocidade média de formação de H_2 na mesma reação e (b) a velocidade média única, ambas no mesmo período de tempo?

A técnica experimental usada para medir uma velocidade de reação depende da rapidez da reação. Algumas reações biologicamente importantes, como o crescimento dos cabelos, podem demorar semanas para mostrar mudanças significativas, mas outras reações, como a explosão da nitroglicerina, são muito rápidas. Técnicas especiais têm de ser usadas quando a reação é muito rápida e se completa em poucos segundos. O uso de *lasers* permite aos químicos o estudo de reações que se completam em picossegundos (1 ps = 10^{-12} s). As técnicas mais recentes podem monitorar até mesmo reações que se completam em alguns femtossegundos (1fs = 10^{-15} s, Quadro 13.1). Nesta escala de tempo, os átomos quase não se movem e são "apanhados em flagrante" no ato da reação.

Todas as técnicas usadas para estudar as reações rápidas monitoram as concentrações espectroscopicamente, como foi descrito em Técnica Principal 2, que segue o Capítulo 3. Por exemplo, suponha que estivéssemos estudando o efeito de um cloro-fluoro-carboneto na concentração de ozônio, um gás azul. Poderíamos usar um espectrômetro para monitorar o

QUADRO 13.1 Como Podemos Saber... O Que Acontece com os Átomos Durante uma Reação?

A velocidade mais rápida de um evento em uma reação química é da ordem de 1 femtossegundo (1 fs = 10^{-15} s). Este é o tempo que leva para uma ligação se esticar ou dobrar, e, talvez, quebrar. Se pudéssemos seguir os átomos nessa escala de tempo, poderíamos registrar em filme as mudanças nas moléculas que estão reagindo. O novo campo da *femtoquímica*, o estudo de processos muito rápidos, está próximo de nos levar à realização desse sonho. Os raios *laser* podem emitir pulsos de radiação eletromagnética muito intensos e muito curtos, e podem ser usados para estudar processos em escalas de tempo muito pequenas.

Até agora, no entanto, essa técnica só foi aplicada em reações muito simples. Por exemplo, é possível observar o par iônico Na^+I^- ao se decompor em fase gasosa em dois átomos separados, Na e I. No início, o íon sódio e o íon iodeto estão ligados pela atração de Coulomb das cargas opostas. O par é, então, atingido por um pulso de um femtossegundo de radiação de um *laser*. Este pulso excita um elétron do íon I^- para o íon Na^+, criando, assim, uma molécula NaI na qual os átomos estão em ligação covalente. A molécula tem muita energia e a distância de ligação varia com a oscilação dos átomos. Nesse momento, um segundo pulso de um femtossegundo atinge a molécula. A radiação do segundo pulso tem uma freqüência que só pode ser absorvida pela molécula quando os átomos estiverem a uma determinada distância um do outro. Se o pulso é absorvido, sabemos que os átomos da molécula em vibração têm aquela separação internuclear determinada.

A ilustração mostra um resultado típico. A absorção atinge um máximo sempre que a distância da ligação Na—I volta ao valor ao qual o segundo pulso está sintonizado. Os picos mostram que o átomo de sódio se afasta do átomo de iodo (correspondendo aos mínimos da curva), apenas para ser capturado (nos máximos) novamente. A separação dos máximos é de cerca de 1,3 ps (1ps = 10^{-12} s), logo, o átomo Na leva esse tempo para se afastar e ser recapturado pelo átomo I. Podemos ver que a intensidade dos picos decresce progressivamente, mostrando que alguns átomos Na escapam de seus companheiros, os átomos I, em cada vibração. São necessários aproximadamente 10 movimentos para fora até que um átomo de Na tenha certeza de escapar. Quando o experimento é feito usando brometo de sódio, o átomo de sódio escapa após aproximadamente uma oscilação, mostrando que um átomo de Na pode escapar mais facilmente de um átomo Br do que de um átomo I.

Espectro de femtossegundo da molécula NaI, em fase gás, que se dissocia em seus átomos. Um pico é observado no espectro inferior sempre que a distância da ligação do NaI atinge um determinado valor.

comprimento da luz responsável pela cor do ozônio e calcular a concentração molar de moléculas O_3 a partir da intensidade da absorção. Na **técnica de fluxo interrompido**, as soluções dos reagentes são forçadas rapidamente para o interior de uma câmara de mistura e a formação de produtos é observada espectroscopicamente (Fig. 13.3). Este procedimento é comumente usado para estudar reações de importância biológica.

A velocidade média de uma reação é a variação da concentração de uma espécie dividida pelo tempo que leva para que a mudança ocorra. A velocidade média única é a velocidade média dividida pelos coeficientes estequiométricos das espécies monitoradas. Técnicas espectroscópicas são muito usadas para estudar as velocidades de reação, particularmente em reações rápidas.

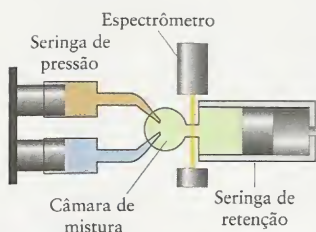



FIGURA 13.3 Em um experimento de fluxo interrompido, os êmbolos à esquerda empurram as soluções de reagentes para a câmara de reação e a seringa de retenção interrompe o fluxo. O progresso da reação é acompanhado espectroscopicamente em função do tempo.

13.2 Velocidade Instantânea de Reação

A maior parte das reações desacelera à medida que os reagentes são consumidos. Em outras palavras, a velocidade da reação diminui à medida que a reação progride. A velocidade de reação também pode mudar no intervalo de tempo em que a mudança de concentração está sendo medida. Para determinar a velocidade da reação em um determinado instante no decurso de uma reação, teríamos de fazer duas medidas de concentração muito próximas no tempo. A melhor maneira de obter a velocidade em um determinado instante é traçar a tangente no ponto correspondente do gráfico de concentração *versus* tempo. A inclinação da tangente é chamada de **velocidade instantânea** da reação (Fig. 13.4). Daqui em diante, *quando falarmos de uma velocidade de reação, estaremos nos referindo sempre à velocidade instantânea*. As definições da Eq. 1 podem ser facilmente adaptadas para a velocidade instantânea de uma reação.

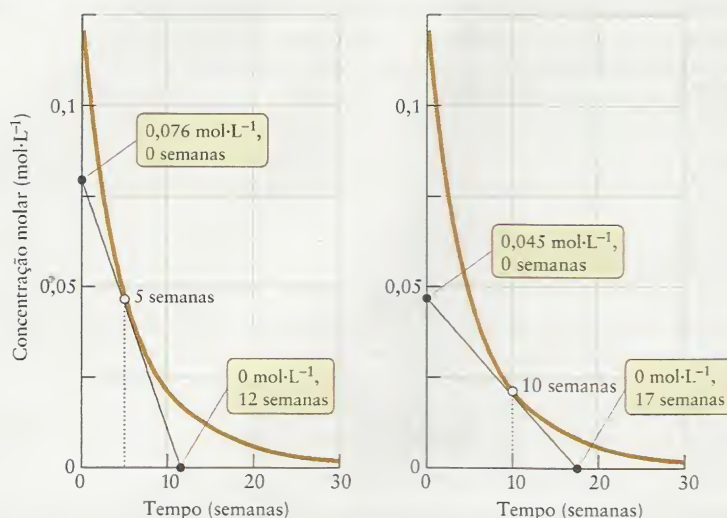



FIGURA 13.4 Dois exemplos de determinação da velocidade de deterioração da penicilina que está sendo estocada. Note que a velocidade (a inclinação da curva) após 5 semanas é maior do que a velocidade após 10 semanas, quando menos penicilina está presente.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para deduzir as expressões da velocidade instantânea de uma reação, é preciso fazer com que Δt seja muito pequeno para que t e $t + \Delta t$ estejam muito próximos. Determina-se a concentração de um reagente ou um produto nestes tempos e encontra-se a média usando a Eq. 1. Depois, diminui-se o intervalo e repete-se o cálculo. Podemos imaginar a continuação deste processo até que o intervalo Δt seja infinitamente pequeno (designado como dt) e a mudança de concentração molar do reagente R se torne infinitesimal (designada como d[R]). É possível, então, definir a velocidade instantânea como sendo a razão

$$\text{Velocidade de desaparecimento de R} = -\frac{d[R]}{dt}$$

Para um produto P, pode-se escrever

$$\text{Velocidade de formação de P} = \frac{d[P]}{dt}$$

Os coeficientes diferenciais $d[R]/dt$ e $d[P]/dt$ são as expressões matemáticas da inclinação da tangente traçada em uma curva, no tempo de interesse. Do mesmo modo, a velocidade *instantânea* de uma reação é definida como na Eq. 2, porém com coeficientes diferenciais em lugar de $\Delta[R]/\Delta t$ e $\Delta[P]/\Delta t$:

$$\text{Velocidade de reação} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

Este capítulo utiliza muitas expressões derivadas do cálculo avançado. Para uma discussão sobre as derivadas e funções relacionadas, veja o Apêndice 1F.

Como é difícil traçar a olho nu uma tangente com exatidão, é melhor usar um computador para analisar os gráficos de concentração *versus* tempo. Um método muito melhor – que encontraremos na Seção 13.4 – é registrar as velocidades usando um procedimento que, embora baseado nestas definições, evita completamente o uso de tangentes.

A velocidade instantânea de uma reação é a inclinação da tangente traçada no gráfico de concentração* versus *tempo no instante de interesse. Na maior parte das reações, a velocidade decresce à medida que a reação progride.

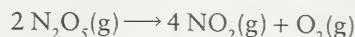
13.3 Leis de Velocidade e Ordem de Reação

As características das velocidades de reações podem ser comumente identificadas pelo exame da **velocidade inicial** da reação, a velocidade instantânea de mudança da concentração de uma espécie no início da reação (Fig. 13.5). A vantagem de examinar a velocidade inicial é que a

FIGURA 13.5 Definição da velocidade inicial de reação. As curvas em laranja mostram como a concentração de N_2O_5 varia com o tempo para cinco diferentes concentrações iniciais. A velocidade inicial de consumo de N_2O_5 pode ser determinada traçando-se a tangente (linha preta) a cada curva no início da reação.

presença de produtos durante a reação pode afetar a velocidade, e a interpretação dos resultados pode tornar-se muito complicada. Como não existem produtos no início da reação, é mais fácil encontrar as eventuais tendências produzidas pelos reagentes.

Suponha, por exemplo, que desejássemos medir diferentes quantidades de pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, sólido, em diferentes balões de mesmo volume, imergir esses balões em um banho de água, em 65°C, para vaporizar todo o sólido e, então, usar a espectrometria para monitorar as concentrações de reagentes e produtos em cada balão, durante a decomposição do N_2O_5:

$$2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

Cada balão tem uma concentração inicial de N_2O_5 diferente. Determinamos a velocidade inicial da reação em cada balão traçando a tangente de cada curva em $t = 0$ (as linhas pretas da Fig. 13.5). Encontramos velocidades iniciais de decomposição do vapor maiores – tangentes mais inclinadas – nos balões em que as concentrações iniciais de N_2O_5 são maiores. Mais precisamente, veríamos que a velocidade inicial é proporcional à concentração inicial de N_2O_5 (Fig. 13.6):

$$\text{Velocidade inicial de desaparecimento de } N_2O_5 = k \times \text{concentração inicial de } N_2O_5$$

em que k é uma constante, chamada de **constante de velocidade** da reação. O valor experimental de k nesta reação, isto é, a inclinação da reta da Figura 13.6, é $5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Em uma mesma temperatura, a mesma constante de velocidade se aplica a qualquer concentração inicial de N_2O_5.

Quando medimos as velocidades da reação adiante, na reação, encontramos também uma relação de proporcionalidade direta com as concentrações de N_2O_5 em todos os estágios da reação, não somente no começo. Podemos concluir, portanto, que em qualquer momento da reação

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } N_2O_5 = k[N_2O_5]$$

em que $[N_2O_5]$ é a concentração molar de N_2O_5. Esta equação é um exemplo de **lei de velocidade**, a expressão da velocidade instantânea de reação em termos da concentração de uma espécie em qualquer instante. Cada reação tem sua própria lei de velocidade e a constante de velocidade k é característica (Tabela 13.1). A constante de velocidade é independente das concentrações dos reagentes, mas depende da temperatura. No caso da decomposição de N_2O_5, em 65°C, $k = 5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$.

Nem todas as leis de velocidade têm a mesma dependência da concentracão. Se repetirmos as medidas para a reação

$$2\,NO_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$$

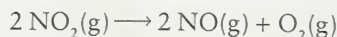



FIGURA 13.6 Este gráfico foi obtido usando-se as cinco velocidades iniciais da Figura 13.5, em função da concentração inicial de N_2O_5. A velocidade inicial é diretamente proporcional à concentração inicial. Este gráfico também mostra como calcular a inclinação da linha reta usando-se dois pontos.

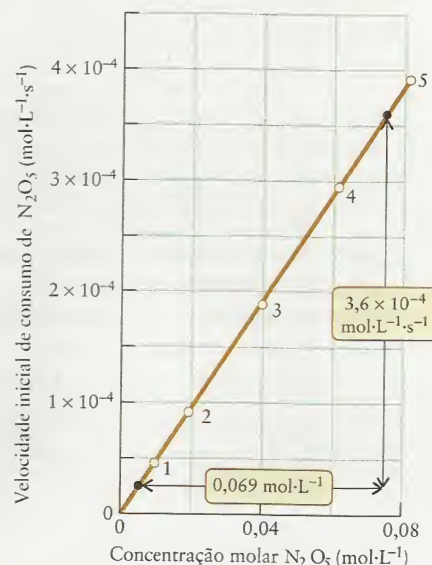



TABELA 13.1 Leis de Velocidade e Constantes de Velocidade

Reação	Lei de velocidade*	Temperatura (K)†	Constante de velocidade
Fase gás			
$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$	$k[H_2][I_2]$	500	$4{,}3 \times 10^{-7}\,L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
		600	$4{,}4 \times 10^{-4}$
		700	$6{,}3 \times 10^{-2}$
		800	2,6
$2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$	$k[HI]^2$	500	$6{,}4 \times 10^{-9}\,L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
		600	$9{,}7 \times 10^{-6}$
		700	$1{,}8 \times 10^{-3}$
		800	$9{,}7 \times 10^{-2}$
$2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$	$k[N_2O_5]$	298	$3{,}7 \times 10^{-5}\,s^{-1}$
		318	$5{,}1 \times 10^{-4}$
		328	$1{,}7 \times 10^{-3}$
		338	$5{,}2 \times 10^{-3}$
$2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2$	$k[N_2O]$	1.000	$0{,}76\,s^{-1}$
		1.050	3,4
$2\,NO_2 \longrightarrow 2\,NO + O_2$	$k[NO_2]^2$	573	$0{,}54\,L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
$C_2H_6 \longrightarrow 2\,CH_3$	$k[C_2H_6]$	973	$5{,}5 \times 10^{-4}\,s^{-1}$
ciclo-propano $\longrightarrow$ propeno	k[ciclo-propano]	773	$6{,}7 \times 10^{-4}\,s^{-1}$
Solução em água			
$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O$	$k[H^+][OH^-]$	298	$1{,}5 \times 10^{11}\,L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$	$k[CH_3Br][OH^-]$	298	$2{,}8 \times 10^{-4}\,L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\,C_6H_{12}O_6$	$k[C_{12}H_{22}O_{11}][H^+]$	298	$1{,}8 \times 10^{-4}\,L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$

* Para a velocidade instantânea única.
† Três algarismos significativos.

não encontraremos uma reta quando lançarmos em gráfico a velocidade *versus* a concentração de NO_2 (Fig. 13.7a). No entanto, o gráfico da velocidade em função do *quadrado* da concentração de NO_2 será uma reta (Fig. 13.7b). Este resultado mostra que a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração:

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } NO_2 = k[NO_2]^2$$

A partir da inclinação da reta da Fig. 13.7b, $k = 0{,}54\ L{\cdot}mol^{-1}\,s^{-1}$, em 300.°C.

Velocidade de consumo de NO_2 (mol·L^{-1}·s^{-1})
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0
0 0,02 0,04 0,06 0,08 1
(a) $[NO_2]$ (mol·L^{-1})

Velocidade de consumo de NO_2 (mol·L^{-1}·s^{-1})
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0
0 0,002 0,004 0,006 0,008 1
(b) $[NO_2]^2$ (mol^2·L^{-2})

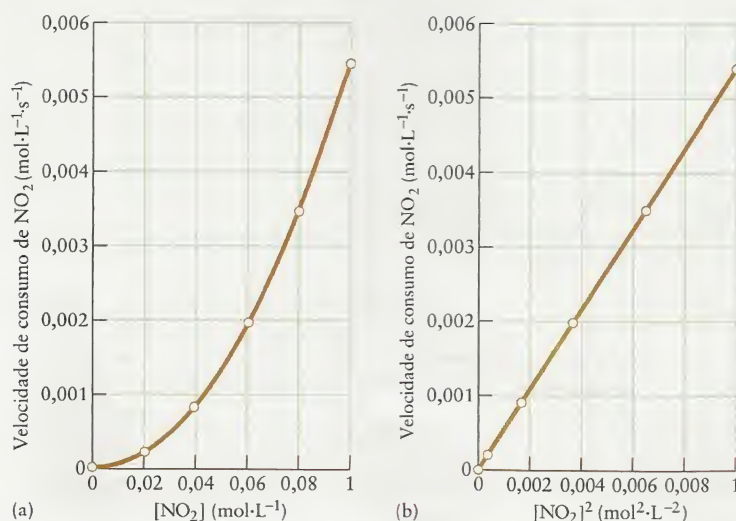



FIGURA 13.7 (a) Quando as velocidades iniciais de desaparecimento de NO_2 são lançadas em gráfico contra sua concentração, não se obtém uma reta. (b) No entanto, obtém-se uma reta quando as velocidades são lançadas em gráfico contra o quadrado da concentração, o que indica que a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração.

As leis de velocidade das reações de decomposição de N_2O_5 e NO_2 são diferentes, mas ambas têm a forma

$$\text{Velocidade} = \text{constante} \times (\text{concentração})^a \qquad (3)$$

com $a = 1$ para a reação do N_2O_5 e $a = 2$ para a reação do NO_2. A decomposição do N_2O_5 é um exemplo de uma **reação de primeira ordem**, porque sua velocidade é proporcional à *primeira* potência da concentração (isto é, $a = 1$). A decomposição do NO_2 é um exemplo de uma **reação de segunda ordem**, porque sua velocidade é proporcional à *segunda* potência da concentração (isto é, $a = 2$). Se dobrarmos a concentração de um reagente em uma reação de primeira ordem, a velocidade da reação dobra. Se dobrarmos a concentração de reagente em qualquer reação de segunda ordem, aumentamos a velocidade da reação por um fator de $2^2 = 4$.

A maior parte das reações que vamos encontrar são de primeira ou de segunda ordem em cada reagente, mas algumas reações têm ordens diferentes (valores diferentes de a na Eq. 3). A amônia, por exemplo, decompõe-se em nitrogênio e hidrogênio em um fio de platina quente:

$$2\, NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\, H_2(g)$$

Os experimentos mostram que a decomposição ocorre com velocidade constante até toda a amônia ter desaparecido (Fig. 13.8). Sua lei de velocidade é, portanto

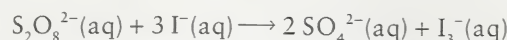
$$\text{Velocidade de desaparecimento de } NH_3 = k$$

Reações de ordem zero são assim chamadas porque velocidade = $k \times (\text{concentração})^0 = k$.

Esta decomposição é um exemplo de **reação de ordem zero**, uma reação em que a velocidade não depende da concentração.

A ordem de uma reação não pode, em geral, ser predita a partir da equação química: uma lei de velocidade é uma *lei empírica*. Em outras palavras, *uma lei de velocidade é uma característica da reação determinada experimentalmente e não pode, em geral, ser escrita a partir da estequiometria da equação química da reação*. Por exemplo, as reações de decomposição de N_2O_5 e de NO_2 têm coeficiente estequiométrico igual a 2 para o reagente, mas uma reação é de primeira ordem e a outra é de segunda ordem.

Muitas reações têm leis de velocidade que dependem das concentrações de mais de um reagente. Um exemplo é a reação redox entre os íons persulfato e iodeto:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 3\, I^-(aq) \longrightarrow 2\, SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$$

A lei de velocidade desta reação é

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } S_2O_8^{2-} = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

Dizemos que a reação é de primeira ordem em relação a $S_2O_8^{2-}$ (ou "em $S_2O_8^{2-}$") e de primeira ordem em I^-. Se dobrarmos a concentração do íon $S_2O_8^{2-}$ ou a concentração do íon I^-, dobramos

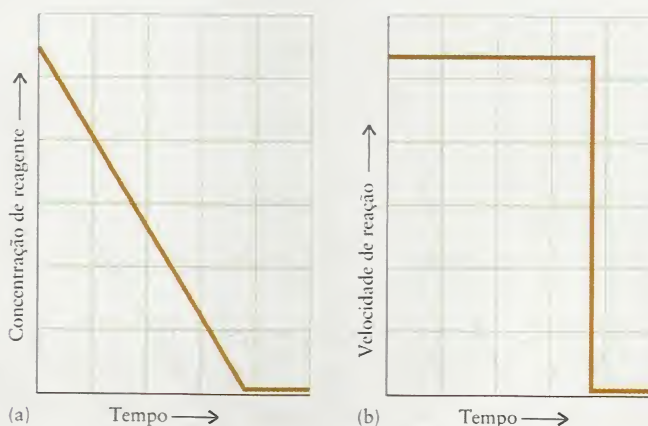



FIGURA 13.8 (a) A concentração do reagente em uma reação de ordem zero cai em velocidade constante até que ele se esgote. (b) A velocidade de uma reação de ordem zero é independente da concentração do reagente e permanece constante até que todo o reagente tenha sido consumido, quando então cai abruptamente até zero.

a velocidade da reação. Se dobrarmos ambas as concentrações, quadruplicaremos a velocidade da reação. Dizemos que a *ordem total* de reação é 2. Em geral, se

$$\text{Velocidade} = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b\cdots \qquad (4)^*$$

então, a **ordem total** é a soma dos expoentes $a + b + \cdots$.

As unidades de k dependem da ordem total da reação e garantem que $k \times (\text{concentração})^a$ tem como unidade $\text{mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}$, quando a concentração está em mols por litro:

primeira ordem: s^{-1} segunda ordem: $\text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$ terceira ordem: $\text{L}^2\text{·mol}^{-2}\text{·s}^{-1}$

e assim por diante. Se as concentrações dos reagentes são expressas como pressões parciais, em atmosferas, então, as unidades passam a ser, para a segunda ordem, $\text{atm}^{-1a}\text{·s}^{-1}$, e para a terceira ordem, $\text{atm}^{-2}\text{·s}^{-1}$.

TESTE 13.3A Ao dobrarmos a concentração de NO, a velocidade da reação $2\ \text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\ \text{NO}_2\text{(g)}$ aumenta 4 vezes. Ao dobrarmos as concentrações de NO e de O_2, a velocidade aumenta 8 vezes. Quais são (a) a ordem dos reagentes, (b) a ordem total da reação e (c) as unidades de k, se a velocidade for expressa em mols por litro por segundo?

[*Resposta*: (a) Segunda ordem em NO, primeira ordem em O_2; (b) terceira ordem total; (c) $\text{L}^2\text{·mol}^{-2}\text{·s}^{-1}$]

TESTE 13.3B Quando a concentração de 2-bromo-2-metil-propano, C_4H_9Br, dobra, a velocidade da reação $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH(aq)} + \text{Br}^-\text{(aq)}$ aumenta 2 vezes. Quando as concentrações de C_4H_9Br e OH^- dobram, o aumento da velocidade é o mesmo, isto é, duas vezes. Quais são (a) a ordem dos reagentes, (b) a ordem total da reação e (c) as unidades de k, se a velocidade foi expressa em mols por litro por segundo?

As ordens podem ser números negativos, como em $(\text{concentração})^{-1}$. Uma ordem negativa significa que a concentração aparece no denominador da lei de velocidade. O aumento da concentração desta espécie, normalmente um produto, desacelera a reação, porque ela participa da reação inversa. Um exemplo é a decomposição do ozônio, O_3, na atmosfera superior:

$$2\ \text{O}_3\text{(g)} \longrightarrow 3\ \text{O}_2\text{(g)}$$

A lei de velocidade desta reação, determinada experimentalmente, é

$$\text{Velocidade} = \frac{k[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$$

Note que uma lei de velocidade pode depender das concentrações dos produtos e dos reagentes.

No Exemplo 13.7, na Seção 13.8, veremos como usar esta lei de velocidade para compreender como a reação se processa.

Algumas reações podem ter até mesmo ordens fracionárias. Por exemplo, a oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre na presença de platina,

$$2\ \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\ \text{SO}_3\text{(g)}$$

tem a lei de velocidade

$$\text{Velocidade} = \frac{k[\text{SO}_2]}{[\text{SO}_3]^{1/2}} = k[\text{SO}_2][\text{SO}_3]^{-1/2}$$

e a ordem total igual a $1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. A presença de $[SO_3]$ no denominador significa que a reação sofre desaceleração quando a concentração de produto aumenta.

EXEMPLO 13.2 Determinação das ordens de reação e das leis de velocidade a partir de dados experimentais

Quatro experimentos foram realizados para descobrir como a velocidade inicial de consumo de íons BrO_3^- na reação $\text{BrO}_3^-\text{(aq)} + 5\ \text{Br}^-\text{(aq)} + 6\ \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)} \rightarrow 3\ \text{Br}_2\text{(aq)} + 9\ \text{H}_2\text{O(l)}$ varia quando as concentrações dos reagentes variam. (a) Use os dados experimentais da tabela a seguir para determinar a ordem da reação para cada reagente e a ordem total. (b) Escreva a lei de velocidade da reação e determine o valor de k.

Experimento	Concentração inicial ($mol \cdot L^{-1}$) BrO_3^-	Br^-	H_3O^+	Velocidade inicial (($mol\ BrO_3^-) \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
1	0,10	0,10	0,10	$1,2 \times 10^{-3}$
2	0,20	0,10	0,10	$2,4 \times 10^{-3}$
3	0,10	0,30	0,10	$3,5 \times 10^{-3}$
4	0,20	0,10	0,15	$5,5 \times 10^{-3}$

ESTRATÉGIA Suponha que a concentração de uma substância A aumente f vezes e nenhuma outra concentração mude. A lei de velocidade, *velocidade* = $k[A]^a[B]^b \cdots$, diz que, se a velocidade aumenta pelo fator f^a, então a reação é de ordem a em A. Para isolar o efeito de cada substância, compare, se possível, os experimentos que diferem na concentração de uma substância de cada vez.

SOLUÇÃO (a) *Ordem em* BrO_3^-. Compare os experimentos 1 e 2. Quando a concentração de BrO_3^- dobra, a velocidade também dobra. Portanto, a reação é de primeira ordem em BrO_3^-.

Ordem em Br^-. Compare os experimentos 1 e 3. Quando a concentração de Br^- triplica, a velocidade muda por um fator de 3,5/1,2 = 2,9. Levando em conta o erro experimental, pode-se deduzir que a reação é de primeira ordem em Br^-.

Ordem em H_3O^+. Quando a concentração de íons hidrogênio aumenta entre os experimentos 2 e 4 por um fator de 1,5, a velocidade aumenta por um fator de 5,5/2,4 = 2,3. Portanto, se a velocidade é proporcional a $[H_3O^+]^a$, a velocidade aumenta por um fator de $1,5^a$ quando a concentração de íons $[H_3O^+]$ aumenta por um fator de 1,5 e todas as outras concentrações são constantes. Pode-se obter a a partir de $1,5^a = 2,3$. Para resolver esta relação, tome os logaritmos de ambos os lados

$$\text{A partir de } a \log 1,5 = \log 2,3 \qquad a = \frac{\log 2,3}{\log 1,5} = 2,0$$

A reação é de segunda ordem em H_3O^+ e de quarta ordem no total.

(b) A lei de velocidade é, portanto,

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } BrO_3^- = k[BrO_3^-][Br^-][H_3O^+]^2$$

Encontre k substituindo os valores obtidos para um dos experimentos, na lei de velocidade e calculando k. Por exemplo, usando o experimento 4,

$$5,5 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} = k \times (0,20\ mol \cdot L^{-1}) \times (0,10\ mol \cdot L^{-1}) \times (0,15\ mol \cdot L^{-1})^2$$

logo,

$$k = \frac{5,5 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{(0,20\ mol \cdot L^{-1}) \times (0,10\ mol \cdot L^{-1}) \times (0,15\ mol \cdot L^{-1})^2} = 12\ L^3 \cdot mol^{-3} \cdot s^{-1}$$

O valor médio calculado, usando os quatro experimentos é 12 $L^3 \cdot mol^{-3} \cdot s^{-1}$.

TESTE 13.4A A reação $S_2O_8^{2-}(aq) + 3\ I^-(aq) \rightarrow 2\ SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$ é muito usada para produzir o íon triiodeto em uma "reação do relógio", em que uma mudança repentina de cor significa que um reagente foi consumido completamente. Escreva a lei de velocidade do consumo de íons persulfato na reação e determine o valor de k, sabendo que:

Experimento	Concentração inicial ($mol \cdot L^{-1}$) $S_2O_8^{2-}$	I^-	Velocidade inicial (($mol\ S_2O_8^{2-}) \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
1	0,15	0,21	1,14
2	0,22	0,21	1,70
4	0,22	0,12	0,98

[*Resposta*: velocidade de consumo de $S_2O_8^{2-} = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$
com o uso do experimento 1: $k = 36\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$]

TESTE 13.4B O gás, extremamente tóxico, cloreto de carbonila, $COCl_2$ (fosgênio), é usado na síntese de muitos compostos orgânicos. Escreva a lei de velocidade e determine o valor de k da reação usada para produzir o cloreto de carbonila, $CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$, conhecendo os seguintes dados coletados a uma determinada temperatura:

	Concentração inicial ($mol{\cdot}L^{-1}$)		
Experimento	CO	Cl_2	Velocidade inicial (($mol\ COCl_2$)$\cdot L^{-1}{\cdot}s^{-1}$)
1	0,12	0,20	0,121
2	0,24	0,20	0,241
3	0,24	0,40	0,682

Sugestão: Uma das ordens é fracionária.

Os químicos podem estudar a dependência da velocidade na concentração de uma substância mesmo quando duas ou mais substâncias estão envolvidas. Para ver como isso é feito, vamos examinar a lei de velocidade total da oxidação de segunda ordem de íons iodeto,

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } S_2O_8^{2-} = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

Suponha que começamos com íons persulfato em uma concentração tão alta que praticamente não muda durante a reação. Por exemplo, a concentração de íons persulfato pode ser 100 vezes maior do que a concentração de íons iodeto e, assim, após a oxidação de todos os íons iodeto, a concentração de persulfato é quase igual à do começo da reação. Então, como $[S_2O_8^{2-}]$ é praticamente constante, podemos escrever a lei de velocidade como

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } S_2O_8^{2-} = k'[I^-]$$

em que $k' = k[S_2O_8^{2-}]$ é uma outra constante. Transformamos a reação de segunda ordem em uma **reação de pseudo-primeira ordem**, isto é, uma reação que é efetivamente de primeira ordem. Uma lei de velocidade de uma reação de pseudo-primeira ordem é muito mais fácil de analisar do que a lei de velocidade verdadeira, porque sua velocidade depende somente de uma substância.

A ordem de uma reação é a potência aplicada à concentração da espécie na lei de velocidade. A ordem total é a soma das ordens das espécies.

CONCENTRAÇÃO E TEMPO

Precisamos saber, com freqüência, como a concentração de um reagente ou produto varia com o tempo. Por exemplo, quanto tempo leva para um poluente se decompor? Que quantidade de trióxido de enxofre pode ser produzida em uma hora? Quanto de penicilina sobrará em uma formulação após seis meses? Essas questões podem ser respondidas com o auxílio de fórmulas derivadas das leis de velocidade das reações medidas experimentalmente. Uma **lei de velocidade integrada** dá a concentração de reagentes ou produtos em qualquer instante após o início da reação. Encontrar a lei de velocidade integrada a partir da lei de velocidade é muito semelhante a calcular a distância que um carro viajou, quando a velocidade em cada momento do percurso é conhecida.

A lei de velocidade integrada de uma reação de ordem zero é muito fácil de obter. Como a velocidade é constante (em k), a diferença das concentrações de um reagente entre o valor inicial, $[A]_0$, e o instante de interesse é proporcional ao tempo da reação, e podemos escrever

$$[A]_0 - [A] = kt \quad \text{ou} \quad [A] = [A]_0 - kt$$

A Fig. 13.8a mostra que o gráfico de concentração contra o tempo é uma linha reta de inclinação $-k$. A reação termina quando $t = [A]_0/k$, porque nesse ponto todo o reagente foi consumido ($[A] = 0$).

Nas próximas duas seções, examinaremos as leis de primeira e segunda ordem, mas as técnicas usadas também podem ser aplicadas a outras ordens. Usaremos o tempo de "meia-vida" de uma substância, que é uma medida útil da duração da vida de um reagente em uma reação de primeira ordem.

13.4 Leis de Velocidade Integradas de Primeira Ordem

Uma das leis de velocidade integradas mais simples é a das reações de primeira ordem. Nosso objetivo é encontrar uma expressão para a concentração de um reagente A no instante t, sabendo que a concentração molar inicial de A é $[A]_0$.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para determinar a concentração de um reagente A em uma reação de primeira ordem em qualquer instante após o começo da reação, temos de escrever a lei de velocidade para o consumo de A na reação A → produtos, na forma

$$\text{Velocidade de desaparecimento de A} = k[A], \text{ ou } -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Como a velocidade instantânea é a derivada da concentração em relação ao tempo, podemos usar as técnicas do cálculo integral para encontrar a variação de [A] em função do tempo. Primeiro, dividimos ambos os lados por [A] e multiplicamos por $-dt$:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

Em seguida, integramos ambos os lados entre os limites $t = 0$ (quando $[A] = [A]_0$) e o instante de interesse, t (quando $[A] = [A]_t$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt = -kt$$

Para calcular a integral à esquerda, usamos

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante}$$

para obter

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = (\ln[A]_t + \text{constante}) - (\ln[A]_0 + \text{constante})$$

$$= \ln[A]_t - \ln[A]_0 = \ln\frac{[A]_t}{[A]_0}$$

Concluímos que

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Quando tomamos os antilogaritmos (naturais) de ambos os lados, temos

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

As duas equações que derivamos

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \qquad (5a)^*$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \qquad (5b)^*$$

são duas formas da lei de velocidade integrada de uma reação de primeira ordem. A Fig. 13.9 mostra a variação da concentração com o tempo predita pela Eq. 5b. Esse comportamento é

chamado de **decaimento exponencial**. A variação de concentração é inicialmente rápida e torna-se mais lenta à medida que o reagente é consumido. Podemos usar a lei de velocidade integrada para determinar as concentrações de reagentes e produtos em instantes diferentes, após o início da reação.

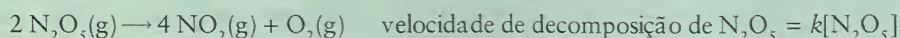
$[A]_0$
Concentração molar de reagente, [A]
k pequeno
k grande
Tempo

FIGURA 13.9 O gráfico da concentração de um reagente em uma reação de primeira ordem tem decaimento exponencial, como mostrado aqui. Quanto maior for a constante de velocidade, mais rápido é o decaimento a partir da mesma concentração inicial.

EXEMPLO 13.3 Amostra de exercício: Cálculo da concentração a partir da lei de velocidade integrada de primeira ordem

Que concentração de N_2O_5 permanece 600. s (10,0 min) após o início da decomposição, em 65°C, sabendo que a concentração inicial era 0,040 mol·L^{-1}? Veja a Tabela 13.1 para a lei de velocidade.

SOLUÇÃO A reação e a lei de velocidade são

$$2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g) \qquad \text{velocidade de decomposição de } N_2O_5 = k[N_2O_5]$$

com $k = 5{,}2 \times 10^{-3}\,s^{-1}$. Podemos então usar a Eq. 5b.

$$\text{A partir de } [N_2O_5]_t = [N_2O_5]_0 e^{-kt} \qquad [N_2O_5] = (0{,}040\ mol{\cdot}L^{-1}) \times e^{-(5{,}2\times10^{-3}\,s^{-1})\times(600.\,s)}$$
$$= 0{,}0018\ mol{\cdot}L^{-1}$$

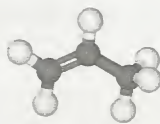
Isto é, após 600. s, a concentração de N_2O_5 terá caído do valor inicial 0,040 mol·L^{-1} para 0,0018 mol·L^{-1}.

TESTE 13.5A Calcule a concentração de N_2O que permanece na decomposição de primeira ordem

$$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g) \qquad \text{velocidade de decomposição de } N_2O = k[N_2O]$$

após 100. ms, em 780°C, sabendo que a concentração inicial de N_2O era 0,20 mol·L^{-1} e $k = 3{,}4\ s^{-1}$.
[*Resposta*: 0,14 mol·L^{-1}]

TESTE 13.5B Calcule a concentração de ciclo-propano, C_3H_6 (1), que permanece na isomerização de primeira ordem ao isômero propeno (2):

1 Ciclo-proplano, C_3H_6 2 Propeno, C_3H_6

$$C_3H_6(g) \longrightarrow CH_3 - CH = CH_2(g) \qquad \text{velocidade de decomposição de } C_3H_6 = k[C_3H_6]$$

após 200. s, em 773 K, sabendo que a concentração inicial de C_3H_6 era 0,100 mol·L^{-1} e $k = 6{,}7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

Podemos usar uma lei de velocidade integrada de primeira ordem para confirmar se uma reação é de primeira ordem e para medir sua constante de velocidade. A partir da Eq. 5a, temos

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \qquad (6)$$

Essa equação tem a forma da equação de uma reta (veja o Apêndice 1E):

$$y = \text{intercepto} + (\text{inclinação} \times x)$$

Portanto, se lançarmos em gráfico $\ln[A]_t$ em função de t, deveríamos obter uma reta de inclinação $-k$ e intercepto $[A]_0$.

Mencionamos, na Seção 13.2, que existe uma maneira melhor de determinar as constantes de velocidade do que tentar traçar tangentes a curvas: é esta.

EXEMPLO 13.4 Medida da constante de velocidade

Quando o ciclo-propano (C_3H_6, veja 1) é aquecido a 500.°C (773 K), ele se transforma no isômero propeno (veja 2). Os dados da tabela mostram as concentrações de ciclo-propano medidas em vários instantes diferentes, após o início da reação.

t (min)	Concentração de C_3H_6 (mol·L^{-1})
0.	$1{,}50 \times 10^{-3}$
5	$1{,}24 \times 10^{-3}$
10.	$1{,}00 \times 10^{-3}$
15	$0{,}83 \times 10^{-3}$

Confirme que a reação é de primeira ordem em C_3H_6 e calcule a constante de velocidade.

ESTRATÉGIA É preciso lançar em gráfico o logaritmo natural da concentração do reagente em função de t. Se obtivermos uma reta, a reação é de primeira ordem e a inclinação do gráfico é $-k$. Poderíamos usar um programa de computador ou o Gráfico Vivo "Determinação da Constante de Velocidade (lei de primeira ordem)" no *site* deste livro para fazer o gráfico.

SOLUÇÃO Para lançar em gráfico, comece por montar a seguinte tabela:

t (min)	ln $[C_3H_6]_t$
0.	−6,50
5	−6,69
10.	−6,91
15	−7,09

Os pontos estão no gráfico da Fig. 13.10. O gráfico é uma reta e confirma que a reação é de primeira ordem em ciclo-propano. Podemos usar os pontos A e B para obter a inclinação da reta

$$\text{Inclinação} = \frac{(-7{,}02) - (-6{,}56)}{13{,}3\ \text{min} - 1{,}7\ \text{min}} = -0{,}040\ \text{min}^{-1}$$

Portanto, como $k = -$ inclinação, $k = 0{,}040\ \text{min}^{-1}$. Esse valor é equivalente a $k = 6{,}7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$, da Tabela 13.1.

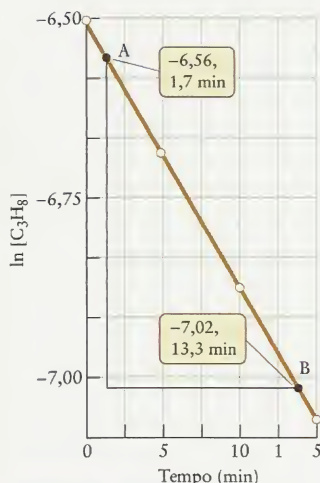
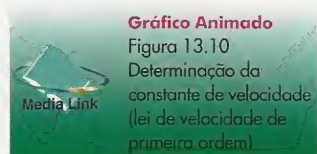



FIGURA 13.10 Podemos testar se uma reação é de primeira ordem lançando em gráfico o logaritmo natural da concentração do reagente contra o tempo. O gráfico é linear se a reação for de primeira ordem. A inclinação da reta, calculada aqui para o sistema do Exemplo 13.4, usando os pontos A e B, é igual ao negativo da constante de velocidade.

Gráfico Animado Figura 13.10 Determinação da constante de velocidade (lei de velocidade de primeira ordem) — Media Link

TESTE 13.6A Alguns dados da decomposição de N_2O_5, em 25°C, são

t (min)	Concentração de N_2O_5 (mol·L^{-1})
0.	$15{,}0 \times 10^{-3}$
200.	$9{,}6 \times 10^{-3}$
400.	$6{,}2 \times 10^{-3}$
600.	$4{,}0 \times 10^{-3}$
800.	$2{,}5 \times 10^{-3}$
1000.	$1{,}6 \times 10^{-3}$

Mostre que a reação é de primeira ordem e determine o valor de k da reação $N_2O_5(g) \rightarrow$ produtos.

[*Resposta*: O gráfico de $[N_2O_5]$ contra o tempo é linear, portanto a reação é de primeira ordem: $k = 2{,}2 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$]

TESTE 13.6B O azometano, $CH_3N_2CH_3$, se decompõe nos gases etano e nitrogênio na reação $CH_3N_2CH_3(g) \rightarrow CH_3CH_3(g) + N_2(g)$. A reação foi acompanhada, a 460 K, pela medida da pressão parcial do azometano em vários instantes:

t (s)	Pressão Parcial $CH_3N_2CH_3$ (Torr)
0.	$8{,}20 \times 10^{-2}$
1000.	$5{,}72 \times 10^{-2}$
2000.	$3{,}99 \times 10^{-2}$
3000.	$2{,}78 \times 10^{-2}$
4000.	$1{,}94 \times 10^{-2}$

Mostre que a reação é de primeira ordem, na forma *velocidade* = kP, em que P é a pressão parcial do azometano, e determine o valor de k.

EXEMPLO 13.5 Cálculo do tempo necessário para que uma concentração mude

Uma amostra de N_2O_5 entra em decomposição:

$$2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

Qual é o tempo necessário para que a concentração de N_2O_5 caia de 20. mol·L^{-1} para 2,0 mol·L^{-1}, em 65°C? Use os dados da Tabela 13.1.

ESTRATÉGIA Decida, com base na Tabela 13.1, se a decomposição é de primeira ordem. Se for, rearranje a Eq. 5 para uma equação em t em termos das concentrações dadas. Substitua os valores numéricos da velocidade de reação e os dados de concentração:

SOLUÇÃO A reação é de primeira ordem, com $k = 5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$, em 65°C (338 K). Portanto,

A partir de $t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]_t}$ $\quad t = \frac{1}{5{,}2 \times 10^{-3}\,s^{-1}}\ln\frac{20.\ mol{\cdot}L^{-1}}{2{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}} = 4{,}4 \times 10^2\,s$

O tempo necessário é aproximadamente 7,3 min.

TESTE 13.7A Qual é o tempo necessário para que a concentração decresça até 1,0% do valor inicial em uma reação de primeira ordem, da forma A → produtos, com $k = 1{,}0\ s^{-1}$?

[*Resposta*: 4,6 s]

TESTE 13.7B O gás ciclo-propano sofre isomerização ao gás propeno em um processo de primeira ordem. Qual é o tempo necessário para que a concentração de ciclo-propano decresça de 1,0 mol·L^{-1} para 0,0050 mol·L^{-1}, em 500.°C? Use os dados da Tabela 13.1.

Em uma reação de primeira ordem, a concentração do reagente decresce exponencialmente com o tempo. Para verificar se uma reação é de primeira ordem, lance em gráfico o logaritmo natural da concentração em função do tempo e espere uma linha reta. A inclinação da reta é –k.

13.5 Meia-vida de Reações de Primeira Ordem

A **meia-vida**, $t_{1/2}$, de uma substância é o tempo necessário para que sua concentração caia à metade do valor inicial. O conhecimento das meia-vidas de poluentes como os cloro-fluoro-carbonetos são importantes para avaliar seu impacto ambiental. Se suas meia-vidas são curtas, eles podem não sobreviver o suficiente para atingir a estratosfera, onde poderiam destruir o ozônio. As meia-vidas são também importantes no planejamento de sistemas de armazenamento de materiais radioativos, porque o decaimento dos núcleos radioativos é um processo de primeira ordem.

Já sabemos que, quanto maior for o valor de k, mais rápido é o desaparecimento de um reagente. Assim, devemos deduzir uma relação para uma reação de primeira ordem que mostre que, quanto maior for a constante de velocidade, menor será a meia-vida.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para determinar a relação entre a velocidade de reação e a meia-vida, temos de rearranjar a Eq. 5a a uma expressão que dê o tempo necessário para atingir uma determinada concentração:

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]_t}$$

Fazendo t igual a $t_{1/2}$ e $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$, obtemos

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{k}\ln 2$$

Note que a concentração inicial foi cancelada.

Mostramos que, para a lei de velocidade

$$\text{Velocidade de desaparecimento de A} = k[\text{A}], \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (7)^*$$

com ln 2 = 0,693.... Como antecipamos, quanto maior for o valor da constante de velocidade k, menor será a meia-vida da reação (Fig. 13.11). Note que a concentração não aparece na Eq. 7. Em uma reação de primeira ordem, a meia-vida não depende da concentração inicial do reagente.

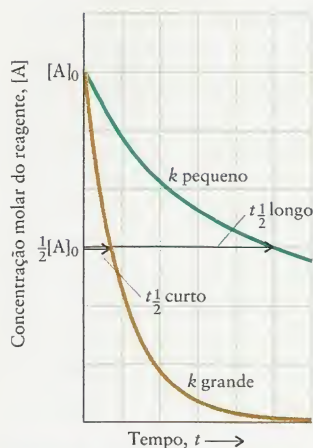



FIGURA 13.11 Variação da concentração do reagente em duas reações de primeira ordem colocadas no mesmo gráfico. A meia-vida de um reagente é curta se a constante de velocidade de primeira ordem é grande, porque o decaimento exponencial da concentração do reagente é mais rápido.

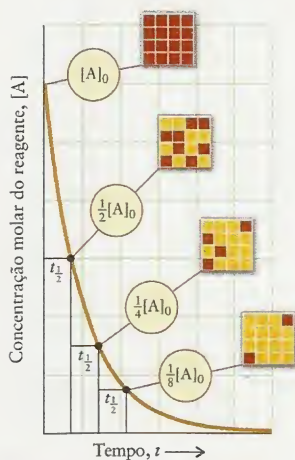



FIGURA 13.12 No caso das reações de primeira ordem, a meia-vida é a mesma seja qual for a concentração no início do período considerado. Assim, é necessário uma meia-vida para a concentração cair à metade da concentração inicial, duas meias-vidas para ela cair a um quarto da concentração inicial, três meias-vidas para ela cair a um oitavo, e assim por diante. As caixas representam a composição da mistura de reação no final de cada meia-vida. Os quadrados em vermelho representam o reagente A, os quadrados em amarelo representam o produto.

TESTE 13.8A Calcule o tempo necessário para que a concentração de N_2O caia (a) à metade; (b) a um oitavo do seu valor inicial, quando ele se decompõe em 1000. K. Consulte a Tabela 13.1 para a constante de velocidade.

[*Resposta*: (a) 0,91 s; (b) 2,7 s]

TESTE 13.8B Calcule o tempo necessário para que a concentração de C_2H_6 caia (a) à metade; (b) a um dezesseis avos do seu valor inicial, quando ele se dissocia em radicais CH_3, em 973 K. Consulte a Tabela 13.1 para a constante de velocidade.

A importância da meia-vida de uma reação de primeira ordem fica clara se olharmos a Fig. 13.12. Vemos que a concentração cai à metade do seu valor inicial no tempo $t_{1/2}$. A concentração cai à metade do seu novo valor (um quarto do valor inicial) no mesmo tempo, e novamente à metade do novo valor (um oitavo do valor inicial) em outra meia-vida.

EXEMPLO 13.6 Uso da meia-vida para calcular a quantidade de reagente que permanece

O mercúrio(II) é eliminado do organismo por um processo de primeira ordem que tem meia-vida de 6 dias (6 d). Uma família de agricultores ingeriu mercúrio(II) acidentalmente ao alimentar-se com grãos contaminados. Que percentagem de mercúrio(II) permanece no organismo após 30 dias, se medidas terapêuticas não forem tomadas?

ESTRATÉGIA A fração que permanece após um determinado tempo pode ser calculada a partir da lei de velocidade integrada de primeira ordem, Eq. 5b. Para usar esta equação, é necessário obter a constante de velocidade, que pode ser calculada a partir da meia-vida pelo uso da Eq. 7. Comece, portanto, pelo cálculo da constante de velocidade e substitua o resultado na Eq. 5b. Expresse a resposta em percentagem, multiplicando a fração por 100%.

SOLUÇÃO Da Eq. 7 e dos dados, temos,

$$\text{A partir de } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{6\text{ d}} = \frac{\ln 2}{6}\text{d}^{-1}$$

Da Eq. 5b, a fração que permanece é

$$\text{A partir de } \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = e^{-kt}, \quad \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = e^{-((\ln 2)/6\text{ d}^{-1})\times(30\text{ d})} = e^{-((\ln 2)\times 30/6)} = 0{,}03$$

A percentagem que permanece é, portanto, 0,03 × 100% = 3%.

TESTE 13.9A A meia-vida do metil-mercúrio no organismo é 70. d. Quantos dias são necessários para que a quantidade de metil-mercúrio caia a 10.% do valor inicial após ingestão acidental?

[*Resposta*: 230 dias]

TESTE 13.9B Descobriu-se que o solo, nas proximidades da instalação de processamento nuclear em Rocky Flats, no Colorado, Estados Unidos, estava contaminado com plutônio-239 radioativo, cuja meia-vida é $2{,}4 \times 10^4$ anos. A terra foi colocada em tambores para armazenamento. Quantos anos serão necessários para que a radioatividade caia a 20.% do seu valor inicial?

A meia-vida de uma reação de primeira ordem é característica da reação e não depende da concentração inicial. Uma reação cuja constante de velocidade é grande tem meia-vida curta.

13.6 Leis de Velocidade Integradas de Segunda Ordem

Vamos, agora, derivar a lei de velocidade integrada para as reações de segunda ordem cuja lei de velocidade é

$$\text{Velocidade de desaparecimento de A} = k[\text{A}]^2$$

COMO FAZEMOS ISSO?

Para obter a lei de velocidade integrada de uma reação de segunda ordem, verificamos que a lei de velocidade é uma equação diferencial e a escrevemos como

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2$$

Após divisão por $[\text{A}]^2$ e multiplicação por $-dt$, a equação torna-se

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = -kdt$$

Para resolver essa equação, integramos entre os mesmos limites usados no caso da primeira ordem, mas neste caso precisamos da integral

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{constante}$$

Com essa integral em mente, escrevemos

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = -k\int_0^t dt$$

e obtemos

$$-\frac{1}{[\text{A}]_t} + \frac{1}{[\text{A}]_0} = -kt, \quad \text{que pode ser rearranjada para} \quad [\text{A}]_t = \frac{[\text{A}]_0}{1 + kt[\text{A}]_0}$$

As duas equações que derivamos são

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = kt \qquad (8a)^*$$

$$[\text{A}]_t = \frac{[\text{A}]_0}{1 + kt[\text{A}]_0} \qquad (8b)^*$$

A Figura 13.13 mostra o gráfico da Equação 8b. Vemos que a concentração do reagente decresce rapidamente no princípio e, depois, muda mais lentamente do que uma reação de primeira ordem com a mesma velocidade inicial. Essa desaceleração das reações de segunda ordem tem conseqüências ambientais importantes. Como muitos poluentes desaparecem por reações de segunda ordem, eles permanecem em concentrações baixas no ambiente por longos períodos. A Equação 8a pode ser escrita como

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{A}]_0} \qquad (8c)^*$$

Para determinar se uma reação é de segunda ordem em um reagente, podemos lançar em gráfico o inverso da concentração em função do tempo para ver se o resultado é uma linha reta. A inclinação da reta é igual a k (Fig. 13.14).

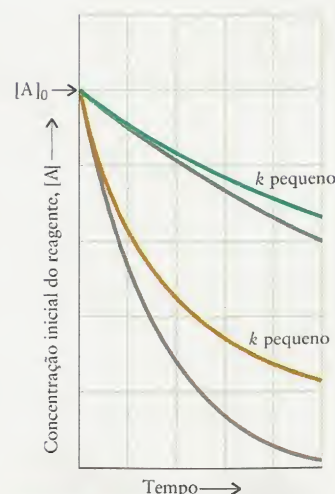
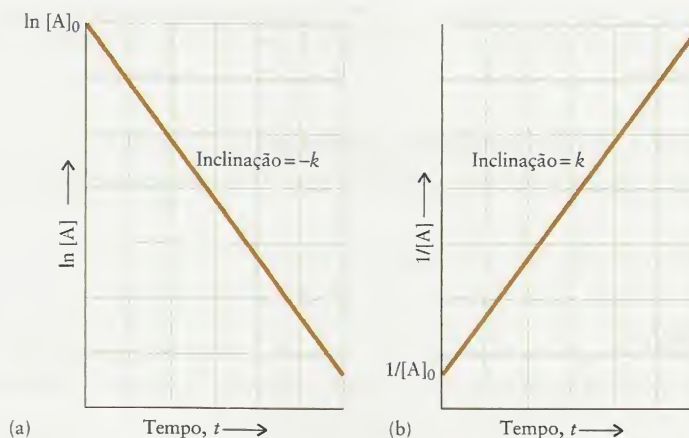
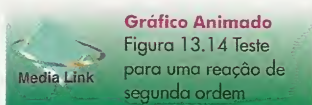



FIGURA 13.13 Em uma reação exotérmica, (a) a variação total de entropia é com certeza positiva quando a entropia do sistema cresce. (b) A variação total de entropia também pode ser positiva quando a entropia do sistema diminui. A reação é espontânea em ambos os casos.

FIGURA 13.14 Gráficos que permitem a determinação da ordem da reação. (a) Se um gráfico de ln [A] contra o tempo é uma reta, a reação é de primeira ordem. (b) Se o gráfico de 1/[A] contra o tempo é uma reta, a reação é de segunda ordem.

Gráfico Animado Figura 13.14 Teste para uma reação de segunda ordem
Media Link

ln $[A]_0$
Inclinação = $-k$
ln [A] ⟶
(a) Tempo, t ⟶

Inclinação = k
1/[A] ⟶
1/$[A]_0$
(b) Tempo, t ⟶

Uma reação de segunda ordem mantém concentrações baixas de reagente em tempos longos de reação. A meia-vida de uma reação de segunda ordem é inversamente proporcional à concentração do reagente.

MECANISMOS DE REAÇÃO

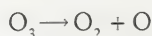
A lei cinética de uma reação é uma janela para as trocas que ocorrem em nível molecular durante a reação. Saber como essas alterações ocorrem responde a muitas questões importantes. Por exemplo, quais são os eventos moleculares que ocorrem na conversão de ozônio em oxigênio? Que eventos moleculares transformam a mistura de combustível e ar em dióxido de carbono e água, quando ela sofre ignição em um motor?

13.7 Reações Elementares

Na Seção 13.3, enfatizamos que não podemos, em geral, escrever uma lei de velocidade a partir de uma equação química. A razão é que todas as reações, exceto as mais simples, são o resultado de várias, e, às vezes, muitas, etapas chamadas de **reações elementares**. Cada reação elementar descreve um evento distinto, com freqüência, uma colisão de partículas. Para entender como uma reação se desenvolve, temos que propor um **mecanismo de reação**, isto é, uma seqüência de reações elementares que descreve as modificações que acreditamos que ocorram à medida que os reagentes se transformam em produtos.

Um mecanismo de reação é um tipo especial de modelo característico de cada reação. Vários mecanismos podem ser propostos para uma reação e medidas da velocidade são usadas para decidir qual é o mecanismo mais provável. Por exemplo, na decomposição de ozônio, 2 $O_3(g) \rightarrow 3\ O_2(g)$, poderíamos imaginar que a reação ocorresse em uma etapa, com duas moléculas O_3 colidindo e rearranjando seus seis átomos para formar três moléculas O_2 (Fig. 13.15). Uma outra possibilidade seria imaginar um mecanismo que envolvesse duas reações elementares: em uma primeira etapa, uma molécula O_3 seria energizada pela radiação solar e se dissociaria em um átomo O e uma molécula O_2. Depois, em uma segunda etapa, o átomo O atacaria outra molécula O_3 para produzir mais duas moléculas O_2 (Fig. 13.16). O átomo O, do segundo mecanismo, é um **intermediário de reação**, uma espécie que desempenha uma função na reação, mas que não aparece na equação química da reação total. Ela é produzida em uma etapa e consumida na outra.

As reações elementares são resumidas por equações químicas escritas sem os símbolos de estado. Essas equações mostram como átomos e moléculas *isolados* tomam parte na reação, como mostrado nas Figuras 13.15 e 13.16. Por exemplo, uma das etapas propostas na decomposição da ozônio é

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O$$

Essa equação nos diz o que acontece com uma molécula O_3 isolada. Ela é um exemplo de **reação unimolecular**, porque apenas uma molécula de reagente está envolvida. Podemos imaginar uma molécula de ozônio que adquire energia da luz do sol e vibra tão intensamente que se despedaça.

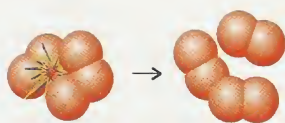
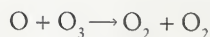
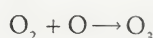



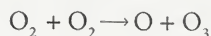
FIGURA 13.15 Representação de um mecanismo em uma etapa da decomposição do ozônio na atmosfera. Essa reação ocorre em uma única colisão bimolecular.

Se quisermos propor que um átomo O produzido pela dissociação de O_3 ataca outra molécula O_3, escreveremos para esta etapa

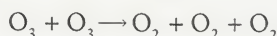
$$O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$$

Essa reação elementar é um exemplo de **reação bimolecular**, porque duas espécies se encontram e reagem. A **molecularidade** de uma reação é o número de moléculas (ou átomos ou íons) de reagentes envolvidas em uma reação elementar específica. A molecularidade de uma reação unimolecular é 1 e a de uma reação bimolecular é 2. Note que não se usam coeficientes estequiométricos nas reações elementares. Ao contrário, escreveremos as fórmulas tantas vezes quantas forem necessárias. Também não se especifica o estado das espécie, porque a equação tem como objetivo mostrar que (no presente exemplo) um único átomo de oxigênio colide com uma única molécula de ozônio.

Qualquer reação direta que pode ocorrer é acompanhada, pelo menos em princípio, pela reação inversa correspondente. Assim, a decomposição unimolecular de O_3 é acompanhada pela reação de formação

$$O_2 + O \longrightarrow O_3$$

Essa etapa é bimolecular. Do mesmo modo, o ataque bimolecular de O a O_3 é acompanhado pela reação inversa

$$O_2 + O_2 \longrightarrow O + O_3$$

Essa etapa também é bimolecular. Essas duas últimas equações se somam para dar o inverso da equação total, $3\ O_2(g) \rightarrow 2\ O_3(g)$. As reações direta e inversa formecem, em conjunto, um mecanismo para alcançar o equilíbrio dinâmico entre reagentes e produtos no processo total.

O mecanismo em uma etapa proposto também corresponde a uma equação química que concorda com a reação total:

$$O_3 + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2 + O_2$$

O inverso dessa reação elementar é uma **reação trimolecular**, uma reação elementar que requer a colisão simultânea de três moléculas:

$$O_2 + O_2 + O_2 \longrightarrow O_3 + O_3$$

As reações trimoleculares são pouco comuns, porque é pouco provável que ocorra a colisão simultânea de três moléculas em condições normais.

TESTE 13.10A Qual é a molecularidade da reação elementar (a) $C_2N_2 \rightarrow CN + CN$; (b) $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_3$?

[*Resposta*: (a) 1; (b) 2]

TESTE 13.10B Qual é a molecularidade da reação elementar (a) $C_2H_5Br + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + Br^-$; (b) $Br_2 \rightarrow Br + Br$?

A maior parte das reações ocorre através de uma série de reações elementares. A molecularidade de uma reação elementar indica quantas espécies de reagentes estão envolvidas nessa etapa.

13.8 Leis de Velocidade das Reações Elementares

Os mecanismos de reação são propostos levando-se em conta os resultados experimentais. Como se deve fazer para qualquer modelo científico, sua validade é, então, verificada. Um mecanismo de reação válido tem de ser coerente com a equação química balanceada e com os dados experimentais. Para verificar se um mecanismo proposto concorda com os dados experimentais, é necessário construir a lei de velocidade total imposta pelo mecanismo e verificar se ela é coerente com a lei de velocidade determinada experimentalmente. No entanto, é importante perceber que, embora as leis de velocidade calculada e experimental possam ser as mesmas, o mecanismo proposto pode não ser o correto, porque outros mecanismos também podem levar à mesma lei de velocidade. As informações cinéticas podem somente apoiar um mecanismo proposto. Elas não podem, nunca, provar que um mecanismo é correto. A aceitação

FIGURA 13.16 Mecanismo alternativo em duas etapas da decomposição do ozônio. Na primeira etapa, uma molécula de ozônio energizada expulsa um átomo de oxigênio. Na segunda etapa, o átomo de oxigênio ataca outra molécula de ozônio.

de um mecanismo sugerido assemelha-se mais ao processo de prova em uma corte de justiça ideal, com evidências sendo organizadas para gerar uma imagem convincente e consistente, em vez de uma prova matemática.

A primeira tarefa na construção de uma lei de velocidade total de um mecanismo é escrever as leis de velocidade das reações elementares propostas. A segunda tarefa é combiná-las em uma lei de velocidade total. Como a equação química de uma reação elementar mostra que partículas devem colidir para a reação ocorrer, sabemos que a velocidade daquela etapa depende das concentrações daquelas partículas. Podemos, portanto, escrever a lei de velocidade a partir de sua equação química:

1 Para A → produtos, *velocidade* = k[A].

2 Para A + B → produtos, *velocidade* = k[A][B]; para A + A → produtos, *velocidade* = $k[A]^2$.

3 Para A + B + C → produtos, *velocidade* = k[A][B][C]; para A + A + B → produtos, *velocidade* = $k[A]^2[B]$; para A + A + A → produtos, *velocidade* = $k[A]^3$

Para aplicar esse procedimento, examinemos a oxidação, na fase gás, de NO a NO_2. A lei de velocidade, determinada experimentalmente, é

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \text{Velocidade de formação de } NO_2 = k[NO]^2[O_2]$$

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação:

As reações direta e inversa são freqüentemente escritas com uma seta dupla, como em $NO + NO \rightleftarrows N_2O_2$. Não confunda esta seta dupla com as setas de ponta simples de equilíbrio, $\rightleftharpoons$. Estas últimas significam que ambas as reações, direta e inversa, podem ocorrer – suas velocidades não são necessariamente iguais.

Etapa 1 Uma dimerização bimolecular rápida e seu inverso (a constante de velocidade da reação inversa é k_1'):

$$NO + NO \longrightarrow N_2O_2 \qquad \text{velocidade de formação de } N_2O_2 = k_1[NO]^2$$

$$N_2O_2 \longrightarrow NO + NO \qquad \text{velocidade de consumo de } N_2O_2 = k_1'[N_2O_2]$$

Etapa 2 Uma reação bimolecular lenta, na qual uma molécula O_2 colide com o dímero:

$$O_2 + N_2O_2 \longrightarrow NO_2 + NO_2 \qquad \text{velocidade de consumo de } N_2O_2 = k_2[N_2O_2][O_2]$$

O inverso da etapa 2 é muito lento e não precisa ser incluído. Para avaliar se o mecanismo é plausível, temos de deduzir a lei de velocidade total desse mecanismo e compará-la com a lei de velocidade experimental. Primeiramente, identificamos as reações elementares – pode haver mais de uma – que levam à formação do produto. Neste caso, NO_2 só se forma na etapa 2, portanto,

$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = 2k_2[N_2O_2][O_2]$$

O fator 2 aparece na lei de velocidade porque se formam duas moléculas NO_2 para cada molécula de N_2O_2 consumida. Essa expressão ainda não é uma lei de velocidade aceitável para a reação total, porque inclui a concentração de um intermediário, N_2O_2, e intermediários não aparecem na lei de velocidade total de uma reação. É preciso, então, escrever a expressão da velocidade de formação desse intermediário. De acordo com o mecanismo, N_2O_2 forma-se na reação direta da etapa 1, é removido na reação inversa e na etapa 2. Assim, sua velocidade de formação é

$$\text{Velocidade de formação de } N_2O_2 = k_1[NO]^2 - k_1'[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2]$$

Agora, temos de usar a **aproximação do estado estacionário**, isto é, considerar a velocidade efetiva de formação de qualquer intermediário igual a zero. A justificativa para essa aproximação é que as reações da etapa 1 são tão rápidas que elas mantêm constante a concentração do intermediário. Ao igualar a zero essa expressão, temos

$$k_1[NO]^2 - k_1'[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2] = 0$$

e podemos rearranjá-la para obter a expressão da concentração de N_2O_2:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_1' + k_2[O_2]}$$

Essa relação pode, agora, ser substituída na lei de velocidade:

$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = 2k_2[N_2O_2][O_2] = \frac{2k_1k_2[NO]^2[O_2]}{k_1' + k_2[O_2]} \quad (9)$$

A lei de velocidade que deduzimos não é idêntica à experimental. Enfatizamos que um modelo só é plausível se suas predições estão de acordo com os resultados experimentais. Será que deveríamos descartar o mecanismo proposto? Antes de fazer isso, é sempre sábio decidir se, *sob determinadas condições*, as previsões concordam com os resultados experimentais. Neste caso, se a velocidade da etapa 2 for muito lenta em relação ao equilíbrio rápido da etapa 1 – de modo que $k_1'[N_2O_2] \gg k_2[N_2O_2][O_2]$, o que implica em $k_1' \gg k_2[O_2]$ – podemos desprezar o termo $k_2[O_2]$ no denominador. Com essa aproximação, a lei de velocidade passa a ser

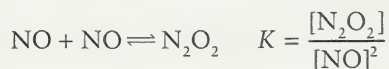
$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = \left(\frac{2k_1k_2}{k_1'}\right)[NO]^2[O_2] \quad (10a)$$

que concorda com a lei de velocidade determinada experimentalmente se fizermos

$$k = \frac{2k_1k_2}{k_1'} \quad (10b)$$

O mecanismo proposto está, portanto, de acordo com os experimentos.

A suposição de que a velocidade de consumo do intermediário na etapa lenta é insignificante, em relação a sua formação e decomposição na primeira etapa, é chamada de **condição de pré-equilíbrio.** O pré-equilíbrio surge quando um intermediário é formado em uma reação de equilíbrio rápida, antes de uma etapa lenta no mecanismo. A proposta de que o mecanismo inclua a condição de pré-equilíbrio permite simplificar a equação de velocidade. Por exemplo, se propusermos que a primeira etapa da oxidação de NO atinge um pré-equilíbrio, então poderemos escrever

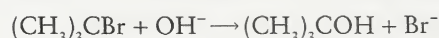
$$NO + NO \rightleftharpoons N_2O_2 \qquad K = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

Esse equilíbrio significa que $[N_2O_2] = K[NO]^2$. A velocidade de formação de NO_2 é, portanto,

$$\text{Velocidade de formação de } NO_2 = 2k_2[N_2O_2][O_2] = 2k_2K[NO]^2[O_2]$$

Como anteriormente, o mecanismo leva a uma lei de velocidade total de terceira ordem, de acordo com os experimentos. Embora esse procedimento seja muito mais simples do que o do estado estacionário, ele é menos flexível. É mais difícil de ser aplicado em mecanismos mais complexos e não é fácil estabelecer as condições em que a aproximação é válida.

A etapa elementar mais lenta de uma seqüência de reações controla a velocidade total de reação – em nosso exemplo, a reação entre O_2 e N_2O_2 – e é chamada de **etapa determinante da velocidade** da reação (Figura 13.17). Uma etapa determinante da velocidade é como uma barca lenta no trajeto entre duas cidades. A velocidade com a qual o tráfego chega a seu destino é controlada pela velocidade com a qual ele é transportado na água, porque essa parte da viagem é muito mais lenta do que as demais. Note que uma etapa determinante da velocidade deve ser lenta *e* controlar a velocidade de formação total de produtos. Uma reação elementar muito lenta não controla a velocidade se ela pode ser ultrapassada por outra, mais rápida, em um caminho alternativo (Fig. 13.18).

Em casos simples, podemos identificar a etapa determinante de velocidade a partir da lei de velocidade observada. Por exemplo, a reação

$$(CH_3)_3CBr + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

ocorre em um solvente orgânico com a lei de velocidade *velocidade* $= k[(CH_3)_3CBr]$. Podemos escrever um mecanismo em duas etapas para a reação:

$$(CH_3)_3CBr \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$$
$$(CH_3)_3C^+ + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH$$

Etapa determinante da velocidade

Reagentes Intermediários Produtos

Lento

Rápido

Perfil da reação

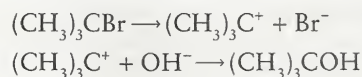
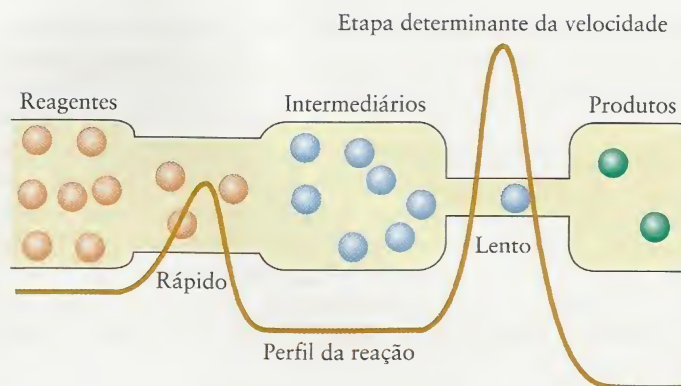



FIGURA 13.17 A etapa determinante de velocidade de uma reação é uma reação elementar que governa a velocidade com que os produtos são formados em uma seqüência de reações elementares. A constrição que representa a etapa determinante da velocidade na figura é como uma barca que não tem capacidade para aceitar tráfego intenso. O perfil da reação, superposto, mostra as energias necessárias em cada etapa. A etapa mais lenta tem a energia de ativação mais alta (veja a Seção 13.13).

Nesse mecanismo, a lei de velocidade da primeira etapa é *velocidade* = $k[(CH_3)_3CBr]$, idêntica à lei de velocidade experimental. Como a reação é de ordem zero em OH^-, a concentração do íon hidróxido não afeta a velocidade e podemos supor que a primeira etapa no mecanismo é a etapa lenta. Assim que $(CH_3)_3C^+$ se forma, é imediatamente convertido no álcool. Observe que as reações elementares que seguem a etapa determinante da velocidade não contribuem para a lei de velocidade derivada pelo mecanismo.

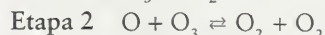
EXEMPLO 13.7 Estabelecimento da lei de velocidade total a partir de um mecanismo proposto

A seguinte lei de velocidade foi proposta para a decomposição do ozônio na reação $2\ O_3(g) \rightarrow 3\ O_2(g)$:

$$\text{Velocidade de decomposição de } O_3 = \frac{k[O_3]^2}{[O_2]}$$

O seguinte mecanismo foi proposto:

Etapa 1 $O_3 \rightleftarrows O_2 + O$

Etapa 2 $O + O_3 \rightleftarrows O_2 + O_2$

As medidas das velocidades das reações elementares diretas mostram que a etapa mais lenta é a segunda etapa, o ataque de O a O_3. A reação inversa, $O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3$, é tão lenta que pode ser ignorada. Deduza a lei de velocidade decorrente desse mecanismo e confirme se ela concorda com a lei observada.

ESTRATÉGIA Escreva as leis de velocidade das reações elementares e combine-as para obter a lei de velocidade total da decomposição do reagente. Se necessário, use a aproximação do estado estacionário para quaisquer intermediários e simplifique a lei de velocidade, usando argumentos baseados em pré-equilíbrios rápidos e na existência de uma etapa determinante da velocidade.

Reagentes Intermediários Produtos

EDV

(a)

EDV

(b)

(c)

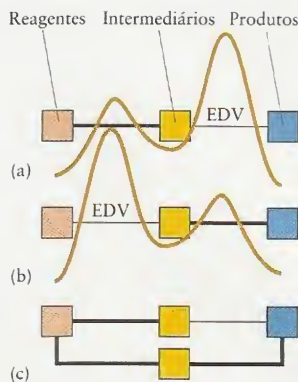



FIGURA 13.18 (a) Se a etapa determinante da velocidade (EDV) for a segunda, a lei de velocidade dessa etapa determina a lei de velocidade da reação total. A curva em laranja mostra o perfil da reação em um mecanismo desse tipo, com muita energia sendo necessária para a etapa lenta (veja a Seção 13.13). A lei de velocidade derivada em um mecanismo como esse leva em consideração as etapas que precedem a EDV. (b) Se a etapa determinante da velocidade for a primeira, a lei de velocidade dessa etapa deve ser igual à lei de velocidade da reação total. As etapas posteriores não afetam a velocidade ou a lei de velocidade. (c) Se os dois caminhos até o produto são possíveis, o caminho mais rápido (neste caso, o inferior) determina a velocidade da reação. No mecanismo do caminho superior, a etapa lenta (linha mais fina) não é um EDV.

SOLUÇÃO As leis de velocidade das reações elementares são

Etapa 1 (direta) $O_3 \rightarrow O_2 + O$ velocidade de decomposição de $O_3 = k_1[O_3]$ (rápida)

(inversa) $O_2 + O \rightarrow O_3$ velocidade de formação de $O_3 = k_1'[O_2][O]$ (rápida)

Etapa 2 (direta) $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$ velocidade de decomposição de $O_3 = k_2[O][O_3]$ (lenta)

(inversa) $O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3$ velocidade de formação de $O_3 = k_2'[O_2]^2$ (muito lenta, ignore)

Escreva a lei de velocidade de decomposição de O_3:

$$\text{Velocidade total de decomposição de } O_3 = k_1[O_3] - k_1'[O_2][O] + k_2[O][O_3]$$

Para eliminar a concentração de átomos O nessa expressão, examine a velocidade efetiva de formação de átomos O e use a aproximação do estado estacionário para definir essa velocidade como sendo igual a zero:

$$k_1[O_3] - k_1'[O_2][O] - k_2[O][O_3] = 0$$

A solução da equação é

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

Ao substituir essa expressão na lei de velocidade da decomposição do ozônio, tem-se

$$\text{Velocidade total de decomposição de} = k_1[O_3] - \frac{k_1k_1'[O_2][O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]} + \frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

$$= \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

Como a etapa 2 é lenta em relação ao pré-equilíbrio rápido, faça a aproximação $k_2[O][O_3] \ll k_1'[O_2][O]$, ou seu equivalente $k_2[O_3] \ll k_1'[O_2]$, e simplifique a expressão

$$\text{Velocidade de decomposição de } O_3 = \left(\frac{2k_1k_2}{k_1'}\right)\frac{[O_3]^2}{[O_2]} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Essa equação tem exatamente a mesma forma da lei de velocidade observada. Como o mecanismo está de acordo com a equação balanceada e com a lei de velocidade experimental, pode-se considerá-lo plausível.

TESTE 13.11A Examine o seguinte mecanismo de formação de uma hélice dupla de DNA a partir das fitas A e B:

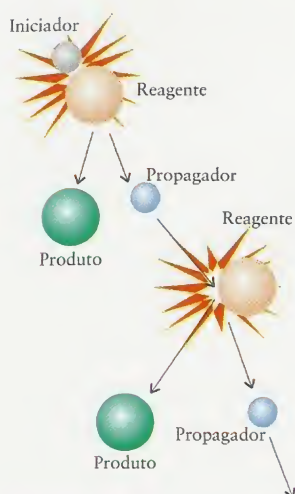
$A + B \rightleftharpoons$ hélice instável (rápido, k_1 e k_1' são grandes)

Hélice instável $\longrightarrow$ hélice dupla estável (lento, k_2 muito pequeno)

Deduza a equação de velocidade da formação da hélice dupla estável e expresse a constante de velocidade da equação total em termos das constantes de velocidade de cada etapa.

[*Resposta*: Velocidade = $k[A][B]$, $k = k_1k_2/k_1'$]

TESTE 13.11B O mecanismo em duas etapas proposto para uma reação é $H_2A + B \rightarrow BH^+ + HA^-$ e sua reação inversa, ambas rápidas, seguidas por $HA^- + B \rightarrow BH^+ + A^{2-}$, que é lenta. Encontre a lei de velocidade, considerando HA^- intermediário.

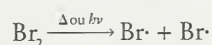
As reações elementares unimoleculares têm leis de velocidade de primeira ordem. As reações elementares bimoleculares têm leis de velocidade de segunda ordem. Uma lei de velocidade é, com freqüência, derivada de um mecanismo proposto, impondo-se a aproximação do estado estacionário. Um mecanismo proposto deve estar de acordo com a lei de velocidade experimental.

13.9 Reações em Cadeia

As reações que ocorrem com velocidade explosiva são, com freqüência, reações em cadeia. Em uma **reação em cadeia**, um intermediário muito reativo reage para produzir outro intermediário muito reativo que, por sua vez, reage para produzir outro, e assim por diante (Fig. 13.19). Em muitos casos, o intermediário de reação – que nesse contexto é chamado de **propagador da cadeia** – é um radical e a reação é chamada de **reação em cadeia via radicais**. Em uma reação em cadeia via radicais, um radical reage com uma molécula para produzir outro radical, que, por sua vez, ataca outra molécula e assim por diante. As idéias apresentadas nas seções precedentes também se aplicam às reações em cadeia, mas elas levam, com freqüência, a leis de velocidade muito complexas que não derivaremos.

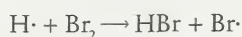
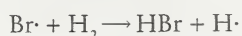
A formação de HBr na reação

$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,HBr(g)$$

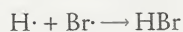
ocorre em uma reação em cadeia. Os propagadores de cadeia são átomos de hidrogênio (H·) e de bromo (Br·). A primeira etapa de qualquer reação em cadeia é a **iniciação**, a formação dos propagadores de cadeia a partir de um reagente. Calor ou luz são freqüentemente usados para gerar os propagadores de cadeia:

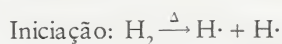
$$Br_2 \xrightarrow{\Delta \text{ ou } h\nu} Br\cdot + Br\cdot$$

Uma vez formados os propagadores, a cadeia se **propaga**, isto é, um propagador reage com uma molécula do reagente para produzir outro propagador. As reações elementares da **propagação** da cadeia são

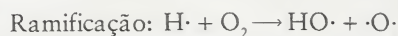
$$Br\cdot + H_2 \longrightarrow HBr + H\cdot$$

$$H\cdot + Br_2 \longrightarrow HBr + Br\cdot$$

Outra reação possível é $Br\cdot + H_2 \longrightarrow HBr + H\cdot$, mas podemos ignorar esse processo porque a ligação H—H é muito forte para que o ataque de Br· seja produtivo. Os propagadores de cadeia – nesse caso, radicais – produzidos nessas reações podem atacar outras moléculas de reagentes (moléculas H_2 e Br_2), permitindo, assim, que a cadeia continue. A reação elementar que termina a cadeia, um processo chamado **terminação**, ocorre quando dois propagadores se combinam para formar produtos. Dois exemplos de reação de terminação são:

$$Br\cdot + Br\cdot \longrightarrow Br_2$$

$$H\cdot + Br\cdot \longrightarrow HBr$$

Em alguns casos, a propagação da cadeia é explosiva. Pode se esperar explosões quando ocorre **ramificação de cadeia**, isto é, quando mais de um propagador de cadeia se forma na etapa de propagação. O estalo característico que ocorre, quando uma mistura de hidrogênio e oxigênio é incendiada, é conseqüência da ramificação de cadeia. Os dois gases se combinam em uma reação em cadeia via radicais na qual a etapa de iniciação pode ser a formação de átomos de hidrogênio:

$$\text{Iniciação: } H_2 \xrightarrow{\Delta} H\cdot + H\cdot$$

Após o início da reação, formam-se dois novos radicais pelo ataque de um átomo de hidrogênio a uma molécula de oxigênio:

$$\text{Ramificação: } H\cdot + O_2 \longrightarrow HO\cdot + \cdot O\cdot$$

O átomo de oxigênio, com configuração eletrônica de valência $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, tem dois elétrons com spins desemparelhados (seu símbolo de Lewis é $\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot$ que abreviamos como ·O·). Dois radicais também são produzidos quando o átomo de oxigênio ataca uma molécula de hidrogênio:

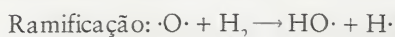
$$\text{Ramificação: } \cdot O\cdot + H_2 \longrightarrow HO\cdot + H\cdot$$

Como resultado desses processos de ramificação, a cadeia produz um grande número de radicais que podem participar de muitas outras etapas de ramificação. A velocidade da reação cresce rapidamente e uma explosão, típica de muitas reações de combustão, pode ocorrer (Fig. 13.20).

FIGURA 13.19 Em uma reação em cadeia, o produto de uma etapa é o reagente, muito reativo, da etapa seguinte, que, por sua vez, produz espécies reativas que podem participar de etapas subseqüentes da reação.

FIGURA 13.20 Esta frente de chama foi capturada durante a combustão rápida – quase uma explosão em miniatura – que ocorre dentro de um motor de combustão interna cada vez que uma vela de ignição incendeia a mistura de combustível e ar.

As reações em cadeia se iniciam com a formação de um intermediário reativo que propaga a cadeia e finalizam com uma reação de terminação, quando dois radicais se combinam. As reações de cadeia em que ocorre ramificação podem ser explosivamente rápidas.

13.10 Velocidades e Equilíbrio

No equilíbrio, as velocidades das reações direta e inversa são iguais. Como as velocidades são funções de constantes de velocidade e de concentrações, devemos encontrar uma relação entre as constantes de velocidade das reações elementares e as constantes de equilíbrio da reação total.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para deduzir a relação entre as constantes de velocidade e as constantes de equilíbrio devemos lembrar que a constante de equilíbrio de uma reação química de $A + B \rightleftharpoons C + D$ é

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Suponhamos que os experimentos mostraram que as reações direta e inversa são reações elementares de segunda ordem, com as seguintes leis de velocidade:

$$A + B \longrightarrow C + D \qquad \text{velocidade} = k[A][B]$$

$$C + D \longrightarrow A + B \qquad \text{velocidade} = k'[C][D]$$

No equilíbrio, as duas velocidades são iguais e podemos escrever

$$k[A][B] = k'[C][D]$$

Segue-se que, no equilíbrio,

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k}{k'}$$

A comparação dessa expressão com a expressão da constante de equilíbrio mostra que

$$K = \frac{k}{k'}$$

Se a reação envolve espécies na fase gás e a lei de velocidade está expressa em termos de concentrações molares, então, nesse contexto, K deve ser interpretado como K_c.

Deduzimos a expressão

$$K = \frac{k}{k'} \qquad (11)^*$$

Isto é, *a constante de equilíbrio de uma reação é igual à razão entre as constantes de velocidade das reações elementares direta e inversa que contribuem para a reação total.* Podemos, agora, ver em termos cinéticos, em vez de termodinâmicos (energia livre), quando esperar uma constante de equilíbrio grande: $K >> 1$ (e os produtos são favorecidos) quando a constante k da reação direta é muito maior do que k' da direção inversa. Nesse caso, a reação direta rápida produz grande concentração de produtos antes de atingir o equilíbrio (Fig. 13.21). Por outro lado, $K << 1$ (e os reagentes são favorecidos) quando k é muito menor do que k'. Agora, a reação inversa desfaz os produtos rapidamente e sua concentração é muito baixa.

Deduzimos a relação entre a constante de equilíbrio e a constante de velocidade de uma reação de uma só etapa. Suponha, porém, que uma reação tem um mecanismo complexo no qual as reações elementares diretas têm constantes de velocidade k_1, k_2, ... e as reações elementares inversas têm constantes de velocidade k_1', k_2', ... Nesse caso, um argumento semelhante ao da reação de etapa única permite concluir que a constante de equilíbrio total está relacionada às constantes de velocidade como:

Produtos
Reagentes
Reagentes
Lento
(k' pequeno)
Rápido
(k grande)
(a) $K > 1$

Reagentes
Rápido
(k' grande)
Produtos
Lento
(k pequeno)
(b) $K < 1$

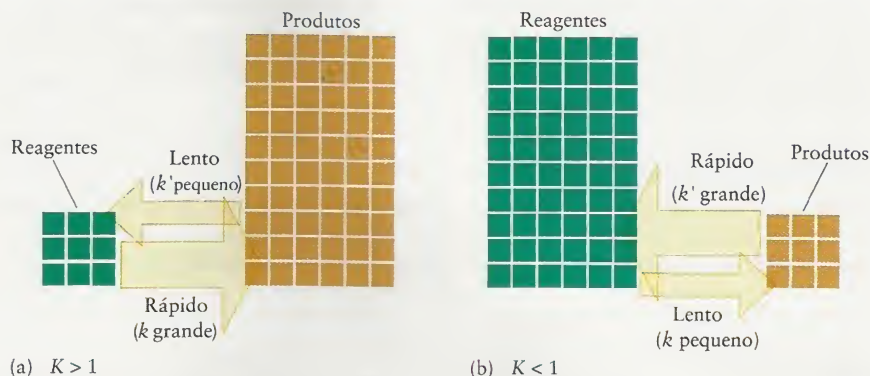



FIGURA 13.21 A constante de equilíbrio de uma reação é igual à razão das constantes de velocidade das reações direta e inversa. (a) Uma constante de velocidade direta (k) relativamente grande, em comparação com a constante de velocidade inversa, significa que a velocidade direta pode se igualar à inversa quando a reação já está quase completa e a concentração de reagentes é baixa. (b) Por outro lado, se a constante de velocidade inversa (k') é relativamente grande, então as velocidades direta e inversa se igualam no começo da reação, quando a concentração de produtos é baixa.

$$K = \frac{k_1}{k_1'} \times \frac{k_2}{k_2'} \times \cdots \qquad (12)$$

A constante de equilíbrio de uma reação elementar é igual à razão entre as constantes de velocidade direta e inversa da reação.

MODELOS DE REAÇÕES

As leis de velocidade e as constantes de velocidade permitem a compreensão dos processos moleculares das mudanças químicas. Vimos como as leis de velocidade mostram detalhes dos mecanismos de reação. Agora, desenvolveremos modelos moleculares capazes de explicar os valores numéricos das constantes de velocidade que aparecem nas leis de velocidade.

FIGURA 13.22 As velocidades das reações quase sempre aumentam com a temperatura. O becher que está à esquerda contém magnésio em água fria, e o que está à direita contém magnésio em água quente. Um indicador foi adicionado para mostrar a formação de uma solução alcalina quando o magnésio reage.

13.11 Efeito da Temperatura

Uma lei de velocidade resume a relação entre as velocidades e as concentrações. Entretanto, as velocidades também dependem da temperatura. A observação *qualitativa* é que muitas reações acontecem mais rapidamente quando a temperatura aumenta (Fig. 13.22). Um aumento de 10°C na temperatura normal dobra, em geral, a velocidade de reação de espécies orgânicas em solução. É por isso que cozinhamos os alimentos. O aquecimento acelera os processos que levam à ruptura das membranas celulares e à decomposição das proteínas. Refrigeramos os alimentos para retardar as reações químicas naturais que levam à sua decomposição.

O dependência das velocidades de reação com a temperatura está na constante de velocidade e, como veremos na Seção 13.12, isso fornece informações importantes sobre as origens das constantes de velocidade. Ao final do século XIX, o químico sueco Svante Arrhenius descobriu que o gráfico do logaritmo da constante de velocidade contra o inverso da temperatura absoluta é uma linha reta. Em outras palavras,

$$\ln k = \text{intercepto} + \text{inclinação} \times \frac{1}{T}$$

O uso da constante dos gases não significa que a equação de Arrhenius só se aplica aos gases. Ela se aplica também a uma grande variedade de reações em solução.

O intercepto é aqui designado ln A e, por razões que ficarão claras na Seção 13.12, a inclinação é designada $-E_a/R$, em que R é a constante dos gases. Portanto, a **equação de Arrhenius**, uma equação empírica, é

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (13)^*$$

O fator pré-exponencial tira seu nome da forma exponencial da equação de Arrhenius, $k = Ae^{-E_a/RT}$.

As duas constantes, A e E_a, são conhecidas como **parâmetros de Arrhenius** da reação e são determinadas experimentalmente. A é chamado de **fator pré-exponencial**, e E_a é a **energia de ativação.** A e E_a são praticamente independentes da temperatura, mas dependem da reação que está sendo estudada.

EXEMPLO 13.8 Medida de uma energia de ativação

A constante de velocidade da reação de segunda ordem entre bromo-etano e íons hidróxido em água, $C_2H_5Br(aq) + OH^-(aq) \rightarrow C_2H_5OH(aq) + Br^-(aq)$, foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:

Temperatura (°C)	k ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
25	$8,8 \times 10^{-5}$
30	$1,6 \times 10^{-4}$
35	$2,8 \times 10^{-4}$
40	$5,0 \times 10^{-4}$
45	$8,5 \times 10^{-4}$
50	$1,40 \times 10^{-3}$

Determine a energia de ativação da reação.

ESTRATÉGIA As energias de ativação são determinadas lançando-se em gráfico ln k versus $1/T$, com T em kelvins, e multiplicando-se a inclinação da reta por $-R$ para encontrar a energia de ativação. Use $R = 8,3145\ J \cdot K^{-1}.mol^{-1}$. Um papel milimetrado, um programa gerador de curvas ou o Gráfico Vivo "Determinação dos Parâmetros de Arrhenius" no *site* deste livro são muito úteis para esse tipo de cálculo.

SOLUÇÃO A tabela que usamos para desenhar o gráfico é

Temperatura	T (K)	$1/T$ (K^{-1})	k($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	ln k
25	298	$3,35 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-5}$	−9,34
30.	303	$3,30 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-4}$	−8,74
35	308	$3,25 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-4}$	−8,18
40.	313	$3,19 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$	−7,60
45	318	$3,14 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-4}$	−7,07
50.	323	$3,10 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	−6,57

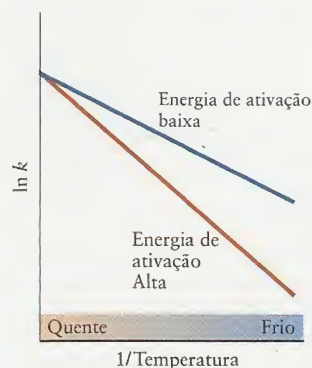
Os pontos estão colocados em gráfico na Figura 13.23. Se construirmos o gráfico à mão, poderemos calcular a inclinação usando dois pontos, como, por exemplo, A e B:

$$\text{Inclinação} = \frac{(-8,74) - (-6,60)}{((3,30 \times 10^{-3}) - (3,10 \times 10^{-3}))\ K^{-1}} = -\frac{2,14}{0,20 \times 10^{-3}\ K^{-1}}$$
$$= -1,07 \times 10^{4}\ K$$

Como a inclinação é igual a $-E_a/R$, temos

$$E_a = -(8,3145\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times (-1,07 \times 10^{4}\ K) \times (1\ kJ/1.000\ J)$$
$$= 89\ kJ \cdot mol^{-1}$$

FIGURA 13.23 Um gráfico de Arrhenius é um gráfico de ln k contra $1/T$. Se, como aqui, é uma linha reta, diz-se que a reação tem um comportamento de Arrhenius na faixa de temperatura estudada. Este gráfico foi construído com os dados do Exemplo 13.8.

Gráfico Animado Figura 13.23 Variação da constante de velocidade com a temperatura (Media Link)

TESTE 13.12A A constante de velocidade da reação de segunda ordem em fase gás $HO(g) + H_2(g) \rightarrow H_2O(g) + H(g)$ varia com a temperatura como segue:

Temperatura (°C)	k ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
100.	$1,1 \times 10^{-9}$
200.	$1,8 \times 10^{-8}$
300.	$1,2 \times 10^{-7}$
400.	$4,4 \times 10^{-7}$

Determine a energia de ativação.

[*Resposta*: 41 kJ·mol^{-1}]

TESTE 13.12B A velocidade de uma reação aumentou de 3,00 mol·L^{-1}·s^{-1} para 4,35 mol·L^{-1}·s^{-1} quando a temperatura foi elevada de 18°C para 30°C. Qual é a energia de ativação da reação?

Dizemos que as reações que dão uma linha reta em um gráfico de ln k contra $1/T$ têm **comportamento de Arrhenius**. Uma grande variedade de reações – não somente em fase gás – têm comportamento de Arrhenius. Até mesmo os vaga-lumes tropicais piscam mais rapidamente em noites mais quentes do que em noites mais frias, e a velocidade dos pulsos é do tipo Arrhenius em uma faixa estreita de temperaturas. Podemos concluir que as reações bioquímicas responsáveis pelos pulsos de luz têm constantes de velocidade que aumentam com a temperatura de acordo com a Eq. 13. Alguns parâmetros de Arrhenius estão listados na Tabela 13.2. Após a medida dos parâmetros de Arrhenius de uma reação é fácil predizer a constante de velocidade em qualquer temperatura que esteja dentro do intervalo das medidas originais.

Se examinarmos a forma da equação de Arrhenius poderemos ver que quanto *maior for a energia de ativação, E_a, maior será a variação da constante de velocidade com a temperatura.* As reações que têm energias de ativação baixas (ao redor de 10 kJ·mol^{-1}, com gráficos de Arrhenius não muito inclinados) têm velocidades que crescem muito pouco com a temperatura. As reações que têm energias de ativação altas (acima de 60 kJ·mol^{-1}, aproximadamente, com gráficos de Arrhenius muito inclinados) têm velocidades que dependem fortemente da temperatura (Fig. 13.24).

FIGURA 13.24 Variação da constante de velocidade com a temperatura de duas reações que têm energias de ativação diferente. Quanto maior for a energia de ativação, mais fortemente a constante de velocidade dependerá da temperatura.

Podemos agora entender por que algumas reações espontâneas não ocorrem. Elas têm energias de ativação muito altas. Uma mistura de hidrogênio e oxigênio pode resistir por anos. A energia de ativação da produção de radicais é muito alta e nenhum radical se forma até que uma centelha ou uma chama entre em contacto com a mistura.

A variação da constante de velocidade com a temperatura e sua sensibilidade à energia de ativação, juntamente com a relação da Eq. 11 ($K = k/k'$), explicam a dependência da constante de equilíbrio da temperatura. Usamos diagramas conhecidos como **perfis de reação** para representar as variações de energia que ocorrem durante uma reação. Se a reação direta é endotérmica, a energia de ativação é maior na direção direta do que na direção inversa (Fig. 13.25). A energia de ativação mais alta significa que a constante de velocidade da reação direta depende mais fortemente da temperatura do que a constante de velocidade da reação inversa. Portanto, quando a temperatura aumenta, a constante de velocidade da reação direta aumenta mais do que a da reação inversa. Como resultado, K aumenta e os produtos são mais favorecidos, exatamente como predito pelo princípio de Le Chatelier.

A equação de Arrhenius é usada na predição do valor de uma constante de velocidade em uma temperatura a partir de seu valor em outra temperatura.

COMO FAZEMOS ISSO?

As equações de Arrhenius nas duas temperaturas, T e T', quando as constantes de velocidade da reação têm os valores k e k', respectivamente, são

TABELA 13.2 Parâmetros de Arrhenius

	Reação	A	Ea (kJ·mol^{-1})
Primeira ordem, fase gás	ciclo-propano → propeno	$1,6 \times 10^{15}$ s^{-1}	272
	$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$4,0 \times 10^{13}$ s^{-1}	160
	$C_2H_6 \rightarrow 2\ CH_3$	$2,5 \times 10^{17}$ s^{-1}	384
	$N_2O \rightarrow N_2 + O$	$8,0 \times 10^{11}$ s^{-1}	250
	$2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$	$4,0 \times 10^{13}$ s^{-1}	103
Segunda ordem, fase gás	$O + N_2 \rightarrow NO + N$	1×10^{11} L·mol^{-1}·s^{-1}	315
	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	8×10^{10} L·mol^{-1}·s^{-1}	42
	$2\ CH_3 \rightarrow C_2H_6$	2×10^{10} L·mol^{-1}·s^{-1}	0
Segunda ordem, solução em água	$C_2H_5Br + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + Br^-$	$4,3 \times 10^{11}$ L·mol^{-1}·s^{-1}	90
	$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$	$1,5 \times 10^{10}$ L·mol^{-1}·s^{-1}	38
	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2\ C_6H_{12}O_6$	$1,5 \times 10^{15}$ L·mol^{-1}·s^{-1}	108

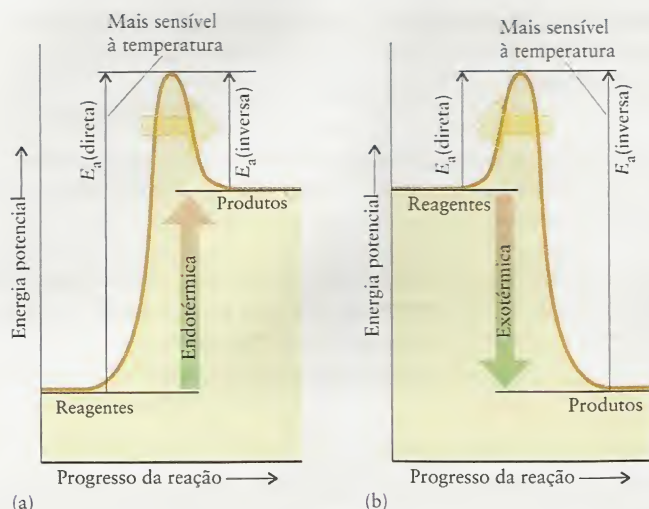



FIGURA 13.25 (a) A energia de ativação de uma reação endotérmica é maior na direção direta do que na inversa, de modo que a velocidade da reação direta é mais sensível à temperatura, e o equilíbrio se desloca para os produtos quando a temperatura aumenta. (b) O oposto é verdadeiro para uma reação exotérmica e a reação inversa é mais sensível à temperatura. Neste caso, o equilíbrio se desloca na direção dos reagentes, quando a temperatura aumenta.

Na temperatura T': $\ln k' = \ln A - \dfrac{E_a}{RT'}$

Na temperatura T: $\ln k = \ln A - \dfrac{E_a}{RT}$

Podemos eliminar ln A subtraindo a segunda equação da primeira:

$$\ln k' - \ln k = -\frac{E_a}{RT'} + \frac{E_a}{RT}$$

A expressão que derivamos pode ser facilmente rearranjada a

$$\ln\frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \qquad (14)$$

Essa expressão é usada no Exemplo 13.9.

EXEMPLO 13.9 Uso da energia de ativação para predizer uma constante de velocidade

A hidrólise da sacarose, em que uma molécula de sacarose se decompõe em uma molécula de glicose e uma molécula de frutose, é parte do processo digestivo. Para investigar a forte variação da velocidade de acordo com a temperatura de nosso corpo, calcule a constante de velocidade da hidrólise da sacarose, em 35,0°C, sabendo que $k = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$, em 37°C (temperatura normal do corpo) e que a energia de ativação da reação é 108 kJ·mol^{-1}.

SOLUÇÃO Espera-se uma constante de velocidade menor na temperatura mais baixa. Use a Eq. 14 com T = 310,0 K e T'= 308,0 K. Então,

$$\ln\frac{k'}{k} = \frac{108\ \text{kJ·mol}^{-1}}{8{,}3145 \times 10^{-3}\ \text{kJ·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}\left(\frac{1}{310{,}0\ \text{K}} - \frac{1}{308{,}0\ \text{K}}\right)$$
$$= -0{,}27$$

Tome o antilogaritmo natural dessa expressão para obter

$$\frac{k'}{k} = e^{-0{,}27}$$

Por fim, como $k = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$,

$$k' = (1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}) \times e^{-0{,}27} = 7{,}6 \times 10^{-4}\,\text{L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}$$

em 35°C. A alta energia de ativação da reação significa que sua velocidade é muito sensível à temperatura.

TESTE 13.13A A constante de velocidade da reação de segunda ordem entre CH_3CH_2Br e OH^-, em água, é $2{,}8 \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, em 35,0°C. Qual é o valor da constante, em 50,0°C? Consulte a Tabela 13.2 para os dados.

[*Resposta*: $1{,}4 \times 10^{-3}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]

TESTE 13.13B A constante de velocidade da isomerização de primeira ordem de ciclo-propano, C_3H_6, a propeno, $CH_3CH{=}CH_2$, é $6{,}7 \times 10^{-4}$ s^{-1}, em 500.°C. Qual é seu valor em 300.°C? Consulte a Tabela 13.2 para os dados.

Usa-se um gráfico de Arrhenius de ln k versus 1/T para determinar os parâmetros de Arrhenius de uma reação. Uma energia de ativação grande significa que a constante de velocidade é muito sensível a mudanças de temperatura.

13.12 Teoria das Colisões

Estamos prontos agora para construir, em nível molecular, um modelo de como as reações químicas ocorrem. Especificamente, o modelo tem de levar em conta a dependência da temperatura, como expresso na equação de Arrhenius. Ele deve, ainda, mostrar o significado dos parâmetros de Arrhenius A e E_a. Como as reações em fase gás são conceitualmente mais simples do que as reações em solução, vamos começar por elas.

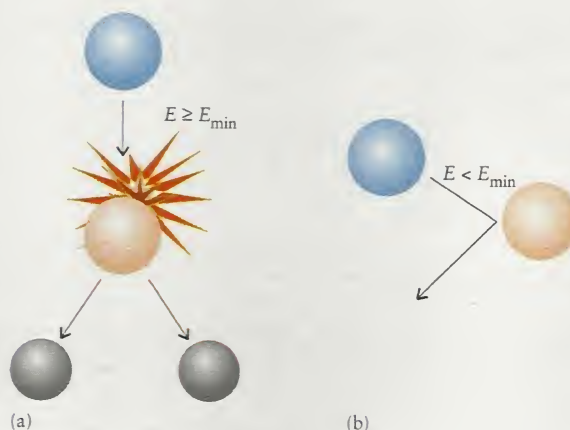
Em primeiro lugar, imaginamos que uma reação só pode ocorrer se os reagentes se encontram. O encontro de duas moléculas em um gás é uma colisão e o modelo que estamos prestes a construir é chamado de **teoria das colisões**. Nesse modelo, supomos que as moléculas se comportam como bolas de bilhar defeituosas: quando elas colidem em velocidades baixas, elas ricocheteiam, mas podem se despedaçar quando o impacto tem energia muito alta. Se duas moléculas colidem com energia cinética abaixo de um certo valor, elas simplesmente ricocheteiam. Se elas se encontram com energia superior a esse valor, ligações químicas podem se quebrar e novas ligações podem se formar (Fig. 13.26). Vamos designar a energia cinética mínima necessária para a reação por E_{min}.

Para estabelecer uma teoria quantitativa baseada nessa representação qualitativa, é preciso saber a freqüência com que as moléculas colidem e a fração das colisões que têm pelo menos a energia E_{min}. A freqüência de colisão (o número de colisões por segundo) entre as moléculas A e B em um gás, na temperatura T, pode ser calculada com o uso do modelo cinético de um gás (Seção 4.13):

$$\text{Freqüência de colisão} = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^{\,2}[A][B] \qquad (15)$$

em que N_A é a constante de Avogadro e $\bar{v}_{rel}$ é a **velocidade média relativa**, isto é, a velocidade média com que as moléculas se aproximam em um gás. A velocidade média relativa é calculada multiplicando-se cada velocidade possível pela fração de moléculas que tem aquela velocidade e adicionando todos os produtos. Quando a temperatura é T e as massas moleculares são M_A e M_B, a velocidade média relativa é

$$\bar{v}_{rel} = \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \qquad (16)^*$$

FIGURA 13.26 (a) Na teoria das colisões de reações químicas, uma reação só pode ocorrer quando duas moléculas colidem com energia cinética no mínimo igual a um valor, E_{min}, (que adiante identificaremos com a energia de ativação). (b) Senão, elas tornam a se separar.

A freqüência de colisão é maior quando a velocidade relativa das moléculas aumenta, isto é, quando a temperatura aumenta. A quantidade σ (sigma) é a **seção de choque de colisão**, a área que uma molécula apresenta como alvo durante uma colisão. Quanto maior for a seção de choque de colisão, maior será a freqüência de colisão, porque as moléculas maiores têm maior probabilidade de se chocarem do que as menores, ao atravessar o espaço.

Embora a velocidade média das moléculas cresça com o aumento da temperatura e, em conseqüência, a freqüência de colisão também cresça, a Eq. 16 mostra que a velocidade média relativa cresce somente com a raiz quadrada da temperatura. Essa dependência é muito pequena para explicar as observações. Se usássemos a Eq. 16 para predizer a dependência das velocidades de reação com a temperatura, concluiríamos que um aumento de temperatura de 10°C, próximo da temperatura normal (de 273 K para 283 K), só aumentaria a freqüência de colisão por um fator de 1,02, enquanto que os experimentos mostram que muitas velocidades de reação dobram nesse intervalo. Outro fator deve estar afetando a velocidade.

Para encontrar esse fator, precisamos medir a fração das moléculas que colidem com energia cinética igual ou maior do que uma certa energia mínima, E_{min}. Como a energia cinética é proporcional ao quadrado da velocidade, essa fração pode ser obtida pelo uso da distribuição de velocidades de Maxwell (Seção 4.14). Como a área sombreada sob a curva azul na Figura 13.27 indica, muito poucas moléculas têm, em uma determinada reação, na temperatura ambiente, energia cinética suficiente para reagir. Em temperaturas mais elevadas, a fração de moléculas que podem reagir é muito maior, como se pode ver pela área sombreada sob a curva vermelha. Precisamos incorporar essa fração a nossas equações.

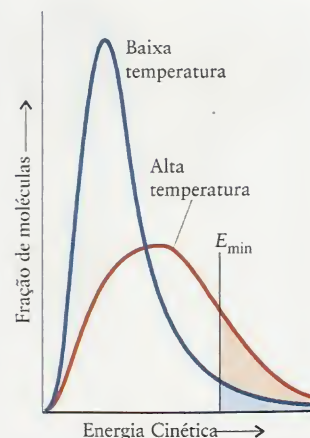



FIGURA 13.27 A fração de moléculas que colide com a energia cinética igual, no mínimo, a um certo valor, E_{min} (que adiante mostraremos ser a energia de ativação, E_a), é dada pelas áreas sombreadas sob cada curva. Note que a fração aumenta rapidamente quando a temperatura aumenta.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para determinar como a fração das moléculas que colidem com energia igual a pelo menos E_{min} afeta a velocidade da reação, temos de lembrar que, na temperatura T, a fração de colisões com, no mínimo, energia E_{min} é igual a $e^{-E_{min}/RT}$, em que R é a constante dos gases. Esse resultado provém de uma expressão conhecida como a *distribuição de Boltzmann*, que não derivaremos aqui. A velocidade da reação é o produto desse fator pela freqüência de colisão:

$$\begin{aligned}\text{Velocidade de reação} &= (\text{freqüência de colisão}) \times (\text{fração com energia suficiente})\\ &= \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2[\text{A}][\text{B}] \times e^{-E_{min}/RT}\end{aligned}$$

A lei de velocidade de uma reação que depende de colisões entre A e B é *velocidade* = k[A][B], em que k é a constante de velocidade. Podemos, portanto, escrever a expressão da constante de velocidade como

$$k = \frac{\text{velocidade de reação}}{[\text{A}][\text{B}]} = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 e^{-E_{min}/RT}$$

Vimos que, de acordo com a teoria das colisões, a constante de velocidade é

$$k = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 e^{-E_{min}/RT} \qquad (17)$$

A variação exponencial de k com a temperatura é muito mais forte do que a fraca dependência da freqüência de colisão. É necessário confirmar, agora, que o modelo está de acordo com a equação de Arrhenius. Quando tomamos os logaritmos dos dois lados da Eq. 17, temos

$$\ln k = \ln(\sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 e^{-E_{min}/RT}) = \ln(\sigma \bar{v}_{rel} N_A^2) - \frac{E_{min}}{RT}$$

Essa expressão tem exatamente a mesma forma da equação de Arrhenius, portanto nosso modelo concorda com as observações experimentais. Além disso, podemos identificar o termo $\sigma \bar{v}_{rel} N_A^2$ com o fator pré-exponencial A e E_{min}, com a energia de ativação, E_a. Em outras palavras, *A é uma medida da velocidade com que as moléculas colidem*, e a energia de ativação, E_a, *é a energia cinética mínima necessária para que uma colisão resulte em reação.*

Agora que temos um modelo, temos de verificar se ele concorda com os resultados de vários experimentos. Algumas vezes, eventuais inconsistências provocam a rejeição completa de um modelo. Mais freqüentemente, elas indicam que é necessário refinar o modelo. No caso presente, experimentos cuidadosos mostram que o modelo de colisões não é completo, porque a constante de velocidade experimental é normalmente menor do que a predita pela teoria das colisões. Podemos melhorar o modelo se levarmos em conta que a *direção* relativa, na qual as moléculas estão se movendo quando colidem, também pode ser importante, isto é, durante a colisão elas devem estar orientadas de uma certa maneira, umas em relação às outras. Por exemplo, experimentos do tipo descrito na Quadro 13.2 mostraram que, na reação de átomos de cloro com moléculas HI na fase gás, $HI + Cl \rightarrow HCl + I$, o átomo Cl só reage com a molécula HI quando se aproxima em uma direção favorável (Fig. 13.28). A dependência na direção é chamada de **exigência estérica** da reação. Ela é normalmente levada em conta introduzindo-se um fator empírico, P, e alterando a Eq. 17 para

QUADRO 13.2 Como Podemos Saber... o Que Ocorre Durante uma Colisão Molecular?

Quando as moléculas colidem, as ligações existentes se quebram e novas ligações se formam. No entanto, só o estudo dos reagentes e produtos oferece poucas informações sobre como as mudanças ocorrem. No clímax da reação, as ligações existentes estão sendo substituídas pelas novas e os átomos de uma molécula estão se tornando parte de outra molécula. Será que existe algum modo de descobrir *experimentalmente* o que está acontecendo durante esse momento tão tenso da reação?

Os feixes moleculares permitem aos químicos determinar o que acontece quando as moléculas colidem. Vimos os feixes moleculares no Quadro 4.1, na construção dos seletores de velocidade. Um feixe molecular é um conjunto de moléculas que se move na mesma direção com a mesma velocidade. Um feixe pode ser dirigido para uma amostra gasosa ou para o caminho de um segundo feixe formado pelas moléculas de um segundo reagente. As moléculas podem reagir quando os feixes colidem e os produtos da colisão são detectados. Os experimentalistas examinam as direções em que os produtos emergem da colisão. Eles também usam técnicas espectroscópicas para determinar as excitações vibracional e rotacional dos produtos.

Repetindo o experimento com moléculas em velocidades diferentes e estados de excitação vibracional e rotacional também diferentes, os químicos podem aprender mais sobre o processo de colisão. Por exemplo, os experimentalistas descobriram que, na reação entre um átomo Cl e uma molécula HI, a melhor direção de ataque é dentro de um cone com meio ângulo de 30° envolvendo o átomo H.

Em uma colisão "grudenta", as moléculas dos reagentes orbitam umas ao redor das outras por uma revolução ou mais. Como resultado, os produtos emergem em direções aleatórias, porque a memória da direção de aproximação não é retida. No entanto, uma rotação leva tempo – cerca de 1 ps. Quando a reação termina antes disso, as moléculas dos produtos emergem em uma determinada direção que depende da direção da colisão. Na colisão entre K e I_2, por exemplo, a maior parte dos produtos é expulsa na direção frontal. Essa observação está de acordo com o "mecanismo de arpão" que foi proposto para esta reação. Nesse mecanismo, um elétron salta do átomo K para a molécula I_2, enquanto elas ainda estão bastante distantes, e o íon K^+ resultante atrai o íon I_2^-, que tem carga negativa. Podemos imaginar o elétron como um arpão, a atração eletrostática como a linha amarrada ao arpão, e o I_2 como uma baleia. Como o "arpoamento" crucial ocorre a uma grande distância e não há verdadeiramente colisão, os produtos são atirados aproximadamente na mesma direção em que os reagentes estavam viajando.

A reação entre um átomo K e uma molécula CH_3I ocorre por um mecanismo diferente. Uma colisão só leva à reação quando os dois reagentes se aproximam muito um do outro. Nesse mecanismo, o átomo K efetivamente bate em uma "parede" e o produto KI sai na direção oposta.

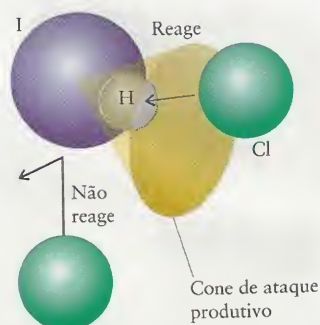
No mecanismo de arpão da reação entre potássio e iodo, para formar iodeto de potássio, um elétron passa do átomo K para a molécula I_2, quando eles se aproximam (a e b). A diferença de carga agora mantém juntos os dois íons (c e d) até que um íon I^- se separa e sai com o íon K^+ (e).

FIGURA 13.28 Se uma reação ocorre ou não quando duas espécies colidem na fase gás depende da orientação relativa. Na reação entre um átomo Cl e uma molécula HI, por exemplo, só as colisões em que o átomo Cl se aproxima da molécula HI em uma direção que está dentro do cone aqui indicado levam à reação, mesmo que a energia das colisões em outras direções exceda a energia de ativação.

$$k = \overbrace{P}^{\text{Exigência estérica}} \; \overbrace{\sigma \bar{v}_{rel} N_A^{\,2}}^{\text{Freqüência de colisão}} \; \overbrace{e^{-E_{min}/RT}}^{\text{Exigência energética}}$$

Essa expressão leva em conta a freqüência de colisões, sua energia cinética e a exigência estérica.

A Tabela 13.3 lista alguns valores de P. Eles são todos menores do que 1, porque a exigência estérica reduz a probabilidade de reação. No caso de colisões entre espécies complexas, a exigência estérica pode ser severa e P é muito pequeno. Nesses casos, a velocidade de reação é consideravelmente menor do que a freqüência com que as colisões de alta energia ocorrem.

De acordo com a teoria das colisões das reações em fase gás, uma reação só ocorre se as moléculas reagentes colidem com uma energia cinética no mínimo igual à energia de ativação, e elas só o fazem se tiverem a orientação correta.

13.13 Teoria do Complexo Ativado

Embora a teoria das colisões se aplique às reações em fase gasosa, podemos estender alguns de seus conceitos para explicar por que a equação de Arrhenius também se aplica a reações em solução. Em solução, as moléculas não correm velozmente pelo espaço e colidem, mas se movem com as moléculas de solvente e permanecem nas vizinhanças umas das outras por períodos relativamente longos. A teoria mais geral que explica esse comportamento, e também se aplica às reações em fase gás, é chamada de **teoria do complexo ativado**. Essa teoria aperfeiçoa a teoria das colisões ao sugerir um modo de calcular a constante de velocidade mesmo quando as exigências estéricas são significativas.

Esta teoria é também amplamente chamada de *teoria do estado de transição*.

Na teoria do complexo ativado, imaginamos que duas moléculas se aproximam e se deformam quando se encontram. Na fase gás, o encontro e a deformação equivalem-se à "colisão" da teoria das colisões. Em solução, a aproximação é uma trajetória em ziguezague entre moléculas de solvente, e a deformação pode não ocorrer até que as duas moléculas reagentes tenham se encontrado e recebido um "chute" particularmente vigoroso das moléculas do solvente que estão ao redor (Fig. 13.29). Nos dois casos, a colisão ou o "chute" não desfazem as moléculas imediatamente. Em vez disso, o encontro leva à formação de um **complexo ativado**, um arranjo das duas moléculas que pode prosseguir na direção dos produtos ou se separar para restabelecer os reagentes não-modificados.

No complexo ativado, as ligações originais se esticaram e enfraqueceram, e as novas ligações estão parcialmente formadas. Por exemplo, na reação de transferência de próton entre o ácido fraco HCN e água, o complexo ativado pode ser representado como sendo uma molécula HCN, com o átomo de hidrogênio envolvido no processo de formação de uma ligação hidrogênio com o átomo de oxigênio de uma molécula de água e colocado a meio caminho entre as duas moléculas. Nesse ponto, o átomo de hidrogênio poderia voltar a formar HCN ou transformar-se no produto, H_3O^+.

TABELA 13.3 Fator Estérico

Reação	P
$NOCl + NOCl \longrightarrow NO + NO + Cl_2$	0,16
$NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO + O_2$	$5{,}0 \times 10^{-2}$
$ClO + ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$	$2{,}5 \times 10^{-3}$
$H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$	$1{,}7 \times 10^{-6}$

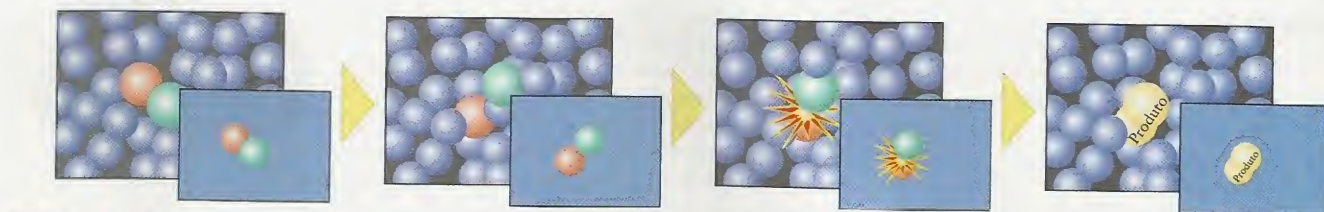



FIGURA 13.29 Esta seqüência de imagens mostra as moléculas dos reagentes em solução durante seu encontro. Elas podem adquirir a energia suficiente pelos impactos com moléculas de solvente e formam, eventualmente, um complexo ativado, que pode prosseguir e formar produtos.

Media Link Animação Figura 13.29 Complexo ativado

O complexo ativado se parece com os reagentes, com os produtos ou com alguma coisa entre os dois?

Na teoria do complexo ativado, a energia de ativação é uma medida da energia do complexo ativado em relação à dos reagentes. O perfil de reação da Figura 13.30 mostra como a energia potencial total varia à medida que os reagentes se aproximam, se encontram, formam o complexo ativado e prosseguem na direção dos produtos. Quando os reagentes se aproximam, eles perdem energia cinética e sobem o lado esquerdo da barreira. Se os reagentes têm energia cinética menor do que E_a quando estão muito afastados, eles não atingem o topo da barreira de potencial e "rolam" de volta pelo lado esquerdo, separando-se. Se eles têm energia cinética mínima de E_a quando estão muito afastados, eles podem formar o complexo ativado, passar o topo da barreira e "rolar" pelo outro lado, onde se separam como produtos.

Uma **superfície de energia potencial** pode ajudar a visualizar as mudanças de energia que ocorrem durante uma reação em função da posição dos átomos. Neste gráfico tridimensional, o eixo z é uma medida da energia potencial total dos reagentes e produtos, e os eixos x e y representam distâncias interatômicas. Por exemplo, o gráfico da Figura 13.31 mostra as mudanças de energia potencial que ocorrem durante o ataque de um átomo de bromo a uma molécula de hidrogênio e o processo inverso, o ataque de um átomo de hidrogênio a uma molécula de HBr:

$$H_2 + Br\cdot \longrightarrow HBr + H\cdot \qquad HBr + H\cdot \longrightarrow H_2 + Br\cdot$$

As regiões de baixa energia que correspondem aos reagentes ou aos produtos estão separadas por uma barreira, na qual há uma trajetória de energia potencial mínima que a energia cinética das moléculas que se aproximam deve ultrapassar. A trajetória real do encontro depende da energia total das partículas, mas podemos ter uma noção do processo da reação examinando apenas as mudanças de energia potencial. Suponha, por exemplo, que a ligação H—H mantenha o mesmo

FIGURA 13.30 Perfil de reação para uma reação exotérmica. Na teoria do complexo ativado de velocidades de reações, supõe-se que a energia potencial (a energia devida à posição) aumenta quando as moléculas reagentes se aproximam e atinge o máximo quando elas formam o complexo ativado. Ela então decresce à medida que os átomos se rearranjam no padrão de ligações característico dos produtos que então se separam. Somente as moléculas que têm energia suficiente podem atravessar a barreira e reagir para formar produtos.

FIGURA 13.31 Contornos da superfície de energia potencial da reação entre um átomo de hidrogênio e uma molécula de bromo (à direita). Os átomos foram obrigados a se aproximar e se separar em linha reta. A trajetória de menor energia potencial (em azul) sobe um vale, atravessa o passo (o ponto máximo em forma de sela) e desce pelo outro vale até os produtos (à esquerda). A trajetória mostrada em vermelho levaria os átomos a energias potenciais muito altas.

comprimento à medida que o átomo Br se aproxima. Isso levaria o sistema ao ponto A, um estado de energia potencial muito alta. Na verdade, em temperaturas normais, as espécies que colidem podem não ter energia cinética suficiente para atingir este ponto. A trajetória que envolve a menor energia potencial é aquela que sobe do chão do vale, através do "ponto de sela" (uma região com formato de sela) até o topo da passagem e desce até o chão do vale do outro lado. Somente o caminho de menor energia está disponível, mas para segui-lo a ligação H—H deve aumentar à medida que a nova ligação H—Br começa a se formar.

Como na teoria das colisões, a velocidade da reação depende da freqüência com que os reagentes podem subir até o topo da barreira e formar o complexo ativado. A expressão para a constante de velocidade resultante é muito semelhante à da Eq. 15, de modo que essa teoria mais geral também explica a forma da equação de Arrhenius e a dependência observada da velocidade de reação conforme a temperatura.

Na teoria do complexo ativado, uma reação só ocorre se duas moléculas adquirem energia suficiente, talvez do solvente ao redor, para formar um complexo ativado e atravessar uma barreira energética.

FIGURA 13.32 Panelas de ferro e frigideiras podem ser aquecidas em uma chama sem pegar fogo. Entretanto, o pó de ferro finamente dividido se oxida rapidamente no ar para formar Fe_2O_3, porque o pó tem área superficial muito maior para a reação.

ACELERAÇÃO DE REAÇÕES

Vimos que as velocidades de muitas reações aumentam se a concentração dos reagentes ou a temperatura aumentam. Do mesmo modo, a velocidade de uma reação heterogênea pode aumentar se a área superficial de um reagente aumenta (Fig. 13.32). Suponha, porém, que queremos aumentar a velocidade para uma determinada concentração ou área superficial sem alterar a temperatura. Estas seções descrevem uma alternativa.

13.14 Catálise

Um modo de aumentar a velocidade de uma reação é usar um **catalisador**, uma substância que aumenta a velocidade sem ser consumida na reação (Fig. 13.33). O nome vem das palavras gregas que significam "decompondo-se ao se aproximar". Em muitos casos, só uma pequena quantidade de catalisador é necessária, porque ele age muitas e muitas vezes. É por isso que pequenas quantidades de clorofluorcarbonetos podem ter um efeito tão devastador na camada de ozônio da estratosfera – eles se decompõem em radicais que catalisam a destruição do ozônio (Quadro 13.3).

Os caracteres chineses para catalisador, que se traduzem como "casamenteiro", capturam esta idéia muito bem.

Um catalisador acelera uma reação fornecendo um caminho alternativo – um mecanismo de reação diferente – entre reagentes e produtos. Esse novo caminho tem energia de ativação mais baixa do que o caminho original (Fig. 13.34). À mesma temperatura, uma fração maior de moléculas de reagente pode cruzar a barreira mais baixa da trajetória catalisada e se transformar em produtos do que ocorreria na ausência do catalisador. Embora a reação ocorra mais rapidamente, o catalisador não afeta a composição de equilíbrio. Ambas as reações, direta e inversa, são aceleradas no caminho catalisado, o que deixa a constante de equilíbrio inalterada.

Um **catalisador homogêneo** é um catalisador que está na mesma fase dos reagentes. Se os reagentes são gases, o catalisador homogêneo é também um gás. Se os reagentes são líquidos,

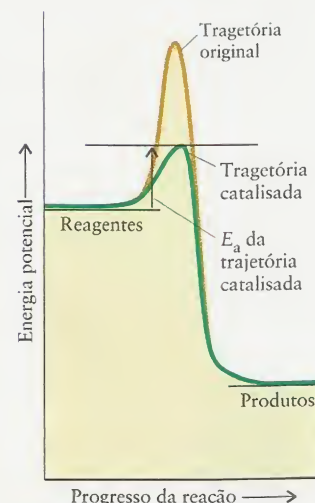



FIGURA 13.34 O catalisador permite uma nova trajetória de reação com energia de ativação mais baixa, o que faz com que mais moléculas de reagente cruzem a barreira e formem produtos.

(a) (b)

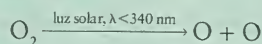
FIGURA 13.33 Uma pequena quantidade de catalisador – neste caso, iodeto de potássio em água – pode acelerar a decomposição de peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. (a) Enchimento lento do balão na ausência de catalisador. (b) Enchimento rápido na presença de catalisador.

QUADRO 13.3 O Que Isto Tem a Ver Com... o Meio Ambiente?

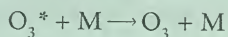
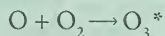
Proteção da Camada de Ozônio

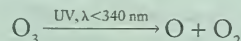
A cada ano, nosso planeta é bombardeado com energia do Sol suficiente para destruir toda a vida; apenas o ozônio da estratosfera nos protege desse ataque violento. No entanto, o ozônio está ameaçado pelo modo de vida moderno. Os produtos químicos usados como refrigerantes e propelentes, como os clorofluorcarbonetos (CFCs) e os óxidos de nitrogênio dos escapamentos de jatos, são os responsáveis por buracos na camada de ozônio protetora da Terra. Como eles agem como catalisadores, até mesmo pequenas quantidades desses reagentes podem causar grandes alterações na vasta extensão da estratosfera.

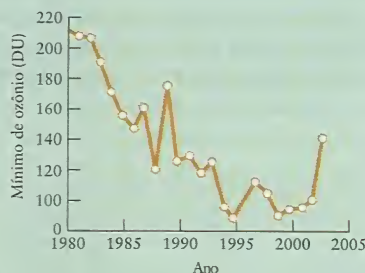
O ozônio se forma na estratosfera em duas etapas. Primeiramente, moléculas de oxigênio ou outro composto contendo oxigênio são quebrados pela luz do Sol, um processo chamado *fotodissociação*.

$$O_2 \xrightarrow{\text{luz solar, } \lambda < 340 \text{ nm}} O + O$$

Então, os átomos de oxigênio, que são radicais reativos com dois elétrons desemparelhados, reagem com as moléculas de O_2, mais abundantes, para formar o ozônio. As moléculas de ozônio formam-se em um estado com energia tão alta que seus movimentos vibracionais as quebrariam rapidamente, a não ser que outra molécula, usualmente O_2 ou N_2, colida primeiro com elas. A outra molécula, indicada como M, leva embora parte da energia:

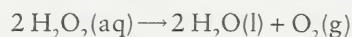
$$O + O_2 \longrightarrow O_3^*$$

$$O_3^* + M \longrightarrow O_3 + M$$

em que * representa um estado de alta energia. A reação total, a soma dessas duas reações elementares (após multiplicá-las por 2) e da reação apresentada antes, é $3\ O_2 \rightarrow 2\ O_3$. Essa reação exotérmica converte a luz solar em calor, o que aumenta a temperatura da estratosfera. Parte do ozônio é decomposta por radiação ultravioleta:

$$O_3 \xrightarrow{\text{UV, } \lambda < 340 \text{ nm}} O + O_2$$

O átomo de oxigênio produzido nessa etapa pode reagir com moléculas de oxigênio para produzir mais ozônio, de modo que normalmente a concentração de ozônio na estratosfera permanece constante, com variações sazonais. Como a decomposição de ozônio absorve radiação ultravioleta, ela ajuda a proteger a Terra de danos produzidos pela radiação.

Advertências sobre a possibilidade de reagentes *androgênicos* (produzidos pelo homem) ameaçar o ozônio da estratosfera começaram a aparecer em 1970 e 1971, quando Paul Crutzen concluiu experimentalmente que moléculas NO e NO_2 catalisam a destruição do ozônio. O monóxido de nitrogênio, NO, é

A concentração mínima de ozônio sobre a Antártica ocorre em setembro ou outubro. Este gráfico mostra como a concentração de ozônio diminuiu rapidamente até 1999, quando a proibição dos clorofluorcarbonetos fez com que ela tornasse a subir.

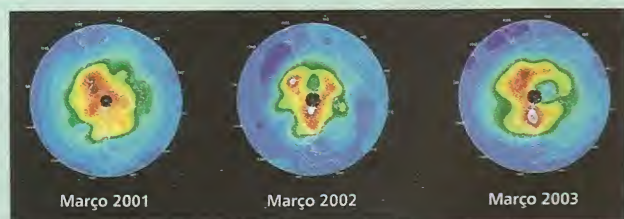
o catalisador homogêneo se dissolve na solução. Bromo dissolvido é um catalisador homogêneo da decomposição de peróxido de hidrogênio em água:

$$2\ H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

Na ausência de bromo ou de outro catalisador, uma solução de peróxido de hidrogênio pode ser armazenada por um longo tempo em temperatura normal. No entanto, bolhas de oxigênio formam-se rapidamente assim que uma gota de bromo é adicionada. Acredita-se que o papel do bromo nessa reação é a redução a Br^- em uma primeira etapa, seguida por oxidação a Br_2 em uma segunda etapa:

$$Br_2(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\ Br^-(aq) + 2\ H^+(aq) + O_2(g)$$

$$2\ Br^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2\ H^+(aq) \longrightarrow Br_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Quando somamos as duas etapas, o catalisador, Br_2, e o intermediário, Br^-, se cancelam, deixando a equação total igual à primeira das três equações precedentes. Assim, embora as moléculas Br_2 tenham participado da reação, elas não foram consumidas e podem ser usadas repetidas vezes.

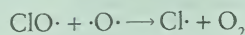
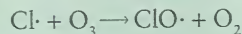
Apesar de um catalisador não aparecer na equação balanceada de uma reação, a concentração do catalisador homogêneo aparece na lei de velocidade. Por exemplo, a reação entre íons triiodeto e íons azida é muito lenta, a não ser que um catalisador como o dissulfeto de carbono esteja presente:

Estes mapas da concentração do ozônio sobre o Pólo Norte mostra como a camada de ozônio diminuiu de 2001 a 2003. As áreas em vermelho representam as concentrações de ozônio superiores a 500 unidades Dobson (DU). As concentrações diminuem passando pelo verde, amarelo e azul até roxo, indicando menos de 270 DU. A concentração normal de ozônio em latitudes temperadas é cerca de 350 DU.

produzido naturalmente na atmosfera por relâmpagos, mas também é um subproduto da combustão em motores de automóveis e aviões. O NO é, então, oxidado pelo oxigênio do ar a dióxido de nitrogênio, NO_2.

Mario Molina e Sherwood Rowland, em 1974, aproveitaram o trabalho de Crutzen e outros dados para construir um modelo da estratosfera que explicava como os clorofluorcarbonetos também poderiam ameaçar a camada de ozônio.[1] Em 1985, verificou-se que os níveis de ozônio sobre a Antártica estavam de fato caindo continuamente e haviam chegado ao mínimo jamais observado. No ano 2000, o buraco atingiu o Chile. Essas perdas, agora se sabe, têm amplitude global.

Susan Solomon e James Anderson mostraram, então, que os CFCs produzem átomos de cloro e óxido de cloro nas condições da camada de ozônio e identificaram os CFCs emanados de objetos do dia-a-dia, como aerossóis para cabelo, refrigeradores e condicionadores de ar, como os reponsáveis primários pela destruição do ozônio estratosférico. As moléculas de CFC não são muito polares; logo, elas não se dissolvem na chuva ou nos oceanos. Em vez disso, sobem para a estratosfera, onde são expostas à radiação ultravioleta do Sol. Elas se dissociam facilmente na presença dessa radiação e formam átomos de cloro que destroem o ozônio por vários mecanismos, um dos quais é

$$Cl\cdot + O_3 \longrightarrow ClO\cdot + O_2$$

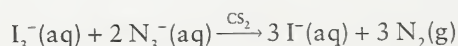
$$ClO\cdot + \cdot O\cdot \longrightarrow Cl\cdot + O_2$$

Os átomos O são produzidos quando o ozônio se decompõe pela luz ultravioleta, como vimos. Note que a reação efetiva, $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$, não envolve cloro. Os átomos de cloro agem como catalisadores que se regeneram continuamente, isto é, mesmo uma pequena quantidade pode causar um grande dano.

A grande maioria das nações assinou o Protocolo de Montréal de 1987 e as adições de 1992, que exigiam que os CFC mais perigosos fossem proibidos a partir de 1996. A concentração de ozônio na estratosfera é medida pelo espectrômetro de mapeamento total de ozônio (TOMS) da NASA. Embora sejam necessários muitos anos para as moléculas de CFC se difundirem na estratosfera, os dados de TOMS mostram que os níveis dos compostos que decompõem o ozônio está começando a diminuir gradualmente. Acredita-se que, se o Protocolo de Montréal continuar a ser observado e não acontecerem erupções vulcânicas importantes (que liberam poeira que acelera a destruição do ozônio), o buraco de ozônio começará a diminuir de tamanho a partir de 2010.

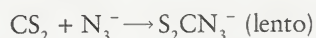
Exercícios Relacionados: 13.55 e 13.87

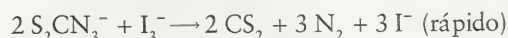
Leitura complementar: C. Baird, *Environmental Chemistry* (Nova York: W. H. Freeman and Company, 1999), pp. 17–84. P. J. Crutzen, "What is happening to our precious air," *Science Spectra*, vol. 14, 1998, pp. 22–31. R. Kerr, "A brighter outlook for good ozone," *Science*, vol. 297, 2002, pp. 1623–1624.

[1] Crutzen, Molina e Rowland receberam o Prêmio Nobel de 1995 em Química "por seu trabalho em química atmosférica, particularmente referentes à formação e decomposição do ozônio".

$$I_3^-(aq) + 2\,N_3^-(aq) \xrightarrow{CS_2} 3\,I^-(aq) + 3\,N_2(g)$$

O mecanismo da reação envolve duas etapas:

Etapa 1 O dissulfeto de carbono forma um intermediário reativo, um complexo com os íons azida:

$$CS_2 + N_3^- \longrightarrow S_2CN_3^- \text{ (lento)}$$

Etapa 2 O complexo reage rapidamente com os íons triiodeto em uma série de etapas rápidas, que podem ser resumidas como

$$2\,S_2CN_3^- + I_3^- \longrightarrow 2\,CS_2 + 3\,N_2 + 3\,I^- \text{ (rápido)}$$

A lei de velocidade derivada desse mecanismo é igual à lei de velocidade experimental:

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } I_3^- = k[CS_2][N_3^-]$$

Note que a lei de velocidade é de primeira ordem no catalisador, dissulfeto de carbono, mas de ordem zero no íon triiodeto, que aparece apenas na etapa rápida que se segue à etapa lenta.

Um **catalisador heterogêneo** é um catalisador que está em uma fase diferente da dos reagentes. Os catalisadores heterogêneos mais comuns são sólidos finamente divididos ou porosos, usados em reações em fase gás ou líquido. Eles são finamente divididos ou são porosos para que tenham a grande área superficial necessária para as reações elementares que permitem o

Na hidrogenação do eteno, a molécula se liga ao catalisador antes ou depois de se ligar ao primeiro átomo de hidrogênio?

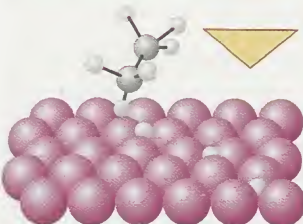
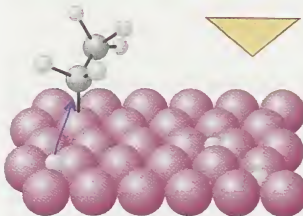
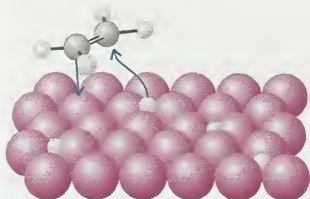
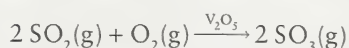



Gráfico Animado
Figura 13.35 Catálise heterogênea
Media Link

FIGURA 13.35 Reação entre o eteno, $CH_2{=}CH_2$, e o hidrogênio em uma superfície de metal catalítica. Nesta seqüência de imagens, vemos a molécula de eteno se aproximando da superfície do metal, na qual moléculas de hidrogênio já estão adsorvidas. Ao se adsorver, elas se dissociam e se fixam à superfície como átomos de hidrogênio. A seguir, depois que a molécula de eteno também se fixa à superfície, ela encontra um átomo de hidrogênio e forma uma ligação. Nesse momento, o radical $\cdot CH_2CH_3$ permanece preso à superfície por um dos átomos de carbono. Por fim, o radical e outro átomo de hidrogênio se encontram e forma-se etano, que escapa da superfície.

caminho catalisado. Um exemplo é o catalisador ferro usado no processo de Haber para a amônia, outro é o pentóxido de vanádio finamente dividido (V_2O_5) usado no processo de contato de produção de ácido sulfúrico:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2\,SO_3(g)$$

O reagente é adsorvido na superfície do catalisador. Quando uma molécula de reagente se liga à superfície do catalisador, suas ligações são enfraquecidas e a reação pode ocorrer mais rapidamente, porque as ligações são quebradas mais facilmente (Fig. 13.35). Uma etapa importante do processo Haber é a adsorção de moléculas N_2 sobre o ferro e o enfraquecimento da ligação tripla forte $N{\equiv}N$.

Os conversores catalíticos de automóveis usam catalisadores para garantir a combustão rápida e completa do combustível que não foi queimado nos cilindros (Fig. 13.36). A mistura de gases que sai de um motor inclui monóxido de carbono, hidrocarbonetos não-queimados e os óxidos de nitrogênio designados coletivamente como NO_x. A poluição do ar decresce se os compostos de carbono forem oxidados a dióxido de carbono e os NO_x reduzidos, por outro catalisador, a nitrogênio. O desafio é encontrar um catalisador – ou mistura de catalisadores – que acelere as reações de oxidação e redução, e seja ativo quando o carro for ligado e o motor estiver frio.

Os *catalisadores microporosos* são catalisadores heterogêneos que, devido à grande área superficial e especificidade, são usados em conversores catalíticos e muitas outras aplicações especializadas. As zeólitas são aluminossilicatos microporosos (veja Seção 14.19) com estruturas tridimensionais que contêm canais hexagonais ligados por túneis (Fig. 13.37). A natureza fechada dos sítios ativos de zeólitas lhes dá uma vantagem sobre outros catalisadores, porque os intermediários permanecem no interior dos canais até que os produtos se formem. Além disso, os canais só permitem o crescimento dos produtos até certo ponto.

Os catalisadores podem ser **envenenados** ou inativados. Uma causa comum de envenenamento é a adsorção de uma molécula tão fortemente ao catalisador que ela sela a superfície desse catalisador para reações posteriores. Alguns metais pesados, especialmente o chumbo, são venenos muito potentes para catalisadores heterogêneos, o que explica por que gasolina isenta de chumbo tem de ser usada em motores equipados com conversores catalíticos. A eliminação do chumbo ainda tem o benefício complementar de diminuir a quantidade de chumbo venenoso na atmosfera.

CO, hidrocarbonetos, NO_x, N_2, O_2, SO_2

CO_2, H_2O, N_2, O_2, H_2S

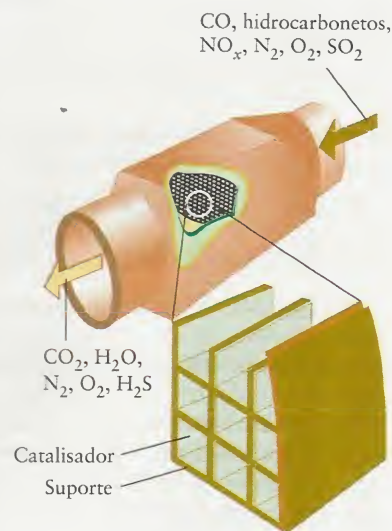
Catalisador

Suporte

FIGURA 13.36 O conversor catalítico de um automóvel é feito com uma mistura de catalisadores ligados a um suporte cerâmico do tipo colméia.

TESTE 13.14A Como um catalisador afeta (a) a velocidade da reação inversa; (b) o ΔH da reação?

[*Resposta*: (a) Aumenta; (b) não tem efeito]

TESTE 13.14B Como um catalisador homogêneo afeta (a) a lei de velocidade; (b) a constante de equilíbrio?

Os catalisadores participam das reações, mas não são consumidos. Eles fornecem um novo caminho de reação, com energia de ativação menor. Os catalisadores são classificados em homogêneos e heterogêneos.

Supercavidade
Cavidade cúbica
Cavidade de sodalita

FIGURA 13.37 Estrutura da zeólita ZMS-5, um catalisador. Os reagentes propagam-se pelos canais, que são suficientemente estreitos para reter os intermediários em posições favoráveis à reação.

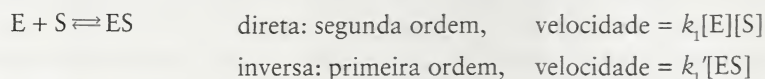
13.15 Catalisadores Vivos: Enzimas

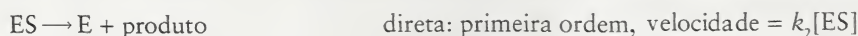
As células vivas contêm milhares de tipos diferentes de catalisadores, cada um dos quais é necessário à vida. Muitos desses catalisadores são proteínas chamadas de **enzimas** (Fig. 13.38). Essas proteínas são moléculas muito grandes que têm um sítio ativo semelhante a uma cavidade onde a reação acontece. O **substrato**, a molécula sobre a qual a enzima age, se encaixa na cavidade como uma chave se encaixa em uma fechadura (Fig. 13.39). No entanto, ao contrário de uma fechadura comum, a molécula de proteína se distorce ligeiramente quando a molécula de substrato se aproxima e sua capacidade em realizar a distorção correta também determina se a "chave" irá servir. Esse refinamento do modelo original chave-fechadura é conhecido como **mecanismo de ajuste induzido** da ação enzimática.

Uma vez no sítio ativo, o substrato reage. O produto é liberado para uso na etapa seguinte, que é controlada por outra enzima, e a molécula da enzima original fica livre para receber a próxima molécula de substrato. Um exemplo de enzima é a amilase, que ocorre na boca humana. A amilase da saliva ajuda a quebrar o amido dos alimentos em glicose, que é mais facilmente digerida. Se você mastigar um biscoito por um tempo suficiente, poderá notar que o sabor doce aumenta progressivamente.

A cinética das reações enzimáticas foi estudada pela primeira vez pelos químicos alemães Leonor Michaelis e Maud Menten no início do século XX. Eles descobriram que, quando a concentração do substrato é baixa, a velocidade de uma reação catalisada por enzima aumenta com a concentração do substrato, como no gráfico da Figura 13.40. No entanto, quando a concentração do substrato é alta, a velocidade da reação depende apenas da concentração da enzima. No **mecanismo de Michaelis-Menten** da reação enzimática, a enzima, E, e o substrato, S, atingem um pré-equilíbrio rápido com o complexo ligado enzima-substrato, ES:

$E + S \rightleftharpoons ES$ direta: segunda ordem, velocidade = $k_1[E][S]$

inversa: primeira ordem, velocidade = $k_1'[ES]$

O complexo se decompõe com uma cinética de primeira ordem, liberando a enzima para agir novamente:

$ES \longrightarrow E + \text{produto}$ direta: primeira ordem, velocidade = $k_2[ES]$

Quando a lei de velocidade total é determinada, encontra-se

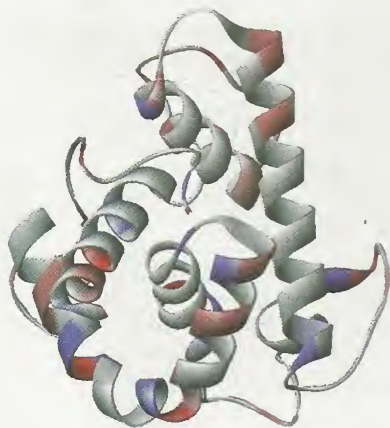
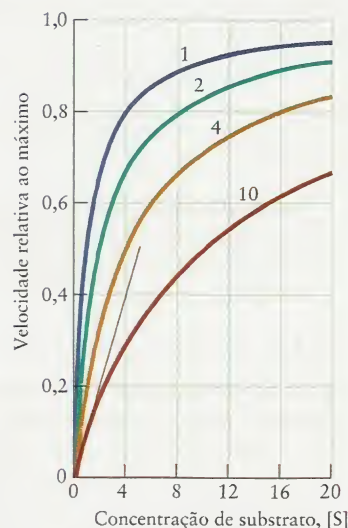



FIGURA 13.38 A molécula de lisozima é uma molécula de enzima típica. A lisozima ocorre em vários lugares no organismo, incluindo as lágrimas e o muco nasal. Uma de suas funções é atacar as paredes celulares de bactérias e destruí-las. Esta representação em "fitas" mostra somente o arranjo geral dos átomos, para enfatizar a forma geral da molécula. As fitas são feitas de amino-ácidos ligados uns aos outros (Seção 19.13).

"Chave" do substrato
Sítio ativo
"Fechadura" da enzima
Produto

FIGURA 13.39 No modelo de ação enzimática fechadura-chave, o substrato correto é reconhecido por sua capacidade de se ajustar ao sítio ativo como uma chave ajusta-se a uma fechadura. Em um refinamento desse modelo, a enzima muda a sua forma ligeiramente quando a chave entra.

FIGURA 13.40 Gráfico da velocidade de uma reação catalisada por enzima (relativa a seu valor máximo, $k_2[E]_0$, quando S está em concentração muito alta) em função da concentração do substrato para vários valores de K_M. Em concentrações baixas de substrato, a velocidade é diretamente proporcional à concentração de substrato (como indicado pela linha preta para $K_M = 10$). Em concentrações altas de substrato, a velocidade torna-se constante em $k_2[E]_0$, quando as moléculas de enzima ficam "saturadas" pelo substrato. As unidades de [S] são as mesmas de K_M.

FIGURA 13.41 (a) Um veneno de enzima (representado pela esfera roxa) pode agir ligando-se tão fortemente ao sítio ativo que o bloqueia, deixando, desse modo, a enzima fora de ação. (b) Alternativamente, a molécula de veneno pode se ligar em outro local, distorcendo a molécula da enzima e seu sítio ativo, de tal modo que o substrato não pode mais se ajustar à enzima.

$$\text{Velocidade de formação do produto} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (19a)^*$$

em que $[E]_0$ é a concentração total de enzima (ligada e não-ligada) e a **constante de Michaelis**, K_M, é

$$K_M = \frac{k_1' + k_2}{k_1} \quad (19b)^*$$

Quando colocamos em gráfico a Eq. 19a em função da concentração de substrato, obtemos uma curva exatamente igual à observada.

Uma forma de envenenamento biológico reproduz o efeito do chumbo em um conversor catalítico. A atividade das enzimas é destruída se um substrato estranho se liga muito fortemente ao sítio de reação, porque o sítio é bloqueado e deixa de estar disponível para o substrato (Fig. 13.41). Como resultado, a cadeia de reações bioquímicas da célula pára e a célula morre. A ação dos gases de nervos é atribuída a sua capacidade de bloquear as reações, controladas por enzimas, que permitem a transmissão de impulsos nervosos pelos nervos. O arsênio, o favorito dos envenenadores de ficção, age de modo semelhante. Após ingestão de As(V), na forma de íons arsenato (AsO_4^{3-}), ocorre redução a As(III), que se liga a enzimas e inibe suas ações.

As enzimas são catalisadores biológicos cuja função é modificar moléculas de substrato e promover reações.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Determinar a ordem de uma reação, sua lei de velocidade e sua constante de velocidade a partir de dados experimentais (Exemplos 13.1 e 13.2 e Testes 13.2 e 13.3).
- ❑ 2 Calcular uma concentração, tempo ou constante de velocidade usando a lei de velocidade integrada (Exemplos 13.3, 13.4 e 13.5).
- ❑ 3 Para um processo de primeira ordem, calcular a constante de velocidade, tempo decorrido e quantidade remanescente a partir da meia-vida (Teste 13.8 e Exemplo 13.6).
- ❑ 4 Deduzir uma lei de velocidade a partir de um mecanismo (Exemplo 13.7).
- ❑ 5 Mostrar como a constante de equilíbrio se relaciona com as constantes de velocidade direta e inversa das reações elementares que contribuem para a reação total (Seção 13.10).
- ❑ 6 Usar a equação de Arrhenius e a variação de uma constante de velocidade com a temperatura para determinar uma energia de ativação (Exemplo 13.8).
- ❑ 7 Usar a energia de ativação para obter a constante de velocidade a uma determinada temperatura (Exemplo 13.9).
- ❑ 8 Mostrar como a teoria das colisões e a teoria do complexo ativado explicam a variação da velocidade das reações com a temperatura (Seções 13.12 e 13.13).
- ❑ 9 Descrever a ação de catalisadores em termos de um perfil de reação (Seção 13.14).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com um [C] *exigem cálculo avançado.*

Velocidades de Reação

13.1 Complete as afirmações seguintes, relativas à produção de amônia pelo processo Haber, cuja reação total é $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$. (a) A velocidade de desaparecimento de N_2 é _____ vezes a velocidade de desaparecimento de H_2.(b) A velocidade de formação de NH_3 é _____ vezes a velocidade de desaparecimento de H_2.(c) A velocidade de formação de NH_3 é _____ vezes a velocidade de desaparecimento de N_2.

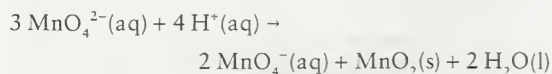
13.2 Complete as afirmações seguintes para a reação $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$. (a) A velocidade de desaparecimento de N_2O_5 é ____ vezes a velocidade de formação de O_2. (b) A velocidade de formação de NO_2 é ____ vezes a velocidade de desaparecimento de N_2O_5. (c) A velocidade de formação de NO_2 é ____ vezes a velocidade de formação de O_2.

13.3 (a) Na reação $2\ CrO_4^{2-}(aq) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$, a velocidade de formação de íons dicromato é 0,14 $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$. Qual é a velocidade de reação dos íons cromato? (b) Qual é a velocidade única da reação?

13.4 (a) Na reação $3\ ClO^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq)$, a velocidade de formação de Cl^- é 3,6 $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}min^{-1}$. Qual é a velocidade de reação de ClO^-? (b) Qual é a velocidade única da reação?

13.5 (a) O dióxido de nitrogênio, NO_2, decompõe-se com $6{,}5 \times 10^{-3}$ $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$ na reação $2\ NO_2(g) \rightarrow 2\ NO(g) + O_2(g)$. Determine a velocidade de formação de O_2. (b) Qual é a velocidade única de reação?

13.6 Os íons manganato, MnO_4^{2-}, reagem em solução ácida com 2,0 $mol.L^{-1}.min^{-1}$ para formar íons permanganato e óxido de manganês(IV):

$$3\ MnO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq) \rightarrow 2\ MnO_4^-(aq) + MnO_2(s) + 2\ H_2O(l)$$

(a) Qual é a velocidade de formação dos íons permanganato? (b) Qual é a velocidade de reação de $H^+(aq)$? (c) Qual é a velocidade única da reação?

Media Link

13.7 A decomposição do gás iodeto de hidrogênio, $2\ HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$, dá, em 700. K, os seguintes resultados: (a) Use programas de computação gráfica padronizados, como os que estão no *site* deste livro, para lançar em gráfico a concentração de HI em função do tempo. (b) Estime a velocidade de decomposição de HI em cada instante. (c) Lance no mesmo gráfico as concentrações de H_2 e I_2 em função do tempo.

Tempo (s)	[H] ($mmol{\cdot}L^{-1}$)
0.	10
1000	4,4
2000	2,8
3000	2,1
4000	1,6
5000	1,3

Media Link

13.8 A decomposição do gás pentóxido de nitrogênio, $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$, dá, em 298 K, os seguintes resultados: (a) Use programas de computação gráfica padronizados, como os que estão no *site* deste livro, para lançar em gráfico a concentração de N_2O_5 em função do tempo. (b) Estime a velocidade de decomposição de N_2O_5 em cada instante. (c) Lance no mesmo gráfico as concentrações de NO_2 e O_2 em função do tempo.

Tempo (s)	[H] ($mmol{\cdot}L^{-1}$)
0.	2,15
1,11	1,88
2,22	1,64
3,33	1,43
4,44	1,25

Leis de Velocidade e Ordem de Reação

A Tabela 13.1 lista as constantes de velocidade.

13.9 Escreva as unidades das constantes de velocidade quando as concentrações estão em mols por litro e o tempo em segundos para (a) reações de ordem zero; (b) reações de primeira ordem; (c) reações de segunda ordem.

13.10 Como as pressões parciais são proporcionais às concentrações, as leis de velocidade das reações em fase gás também podem ser expressas em termos das pressões parciais, por exemplo, como *velocidade* = $k\ P_X$ para uma reação de primeira ordem em um gás X. Quais são as unidades das constantes de velocidade quando as pressões parciais são expressas em Torr e o tempo é expresso em segundos para (a) reações de ordem zero; (b) reações de primeira ordem; (c) reações de segunda ordem?

13.11 A reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, é de primeira ordem. Qual é a velocidade inicial da decomposição de N_2O_5, quando 3,45 g N_2O_5 são colocados em um balão de 0,750 L, aquecido em 65°C (338 K)? Nesta reação, $k = 5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ na lei de velocidade (velocidade de decomposição de N_2O_5).

13.12 A reação de dissociação do etano, C_2H_6, em radicais metila, em temperaturas elevadas, é de primeira ordem. Se 250. mg de etano são colocados em um balão de 500. mL, aquecido em 700.°C, qual é a velocidade inicial de decomposição, se $k = 5{,}5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ na lei de velocidade (para a velocidade de dissociação de C_2H_6)?

13.13 Quando 0,52 g H_2 e 0,19 g I_2 são colocados em um balão de reação de 750. mL, aquecido em 700. K, eles reagem por um processo de segunda ordem (primeira ordem em cada reagente) em que $k = 0{,}063\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$ na lei de velocidade (para a velocidade de formação de HI). (a) Qual é a velocidade inicial de reação? (b) Qual será o fator de aumento da velocidade de reação se a concentração de H_2 na mistura for dobrada?

13.14 Quando 420 mg NO_2 são colocados em um balão de 150. mL, aquecido em 300.°C, eles se decompõem por um processo de segunda ordem. Na lei de velocidade de decomposição de NO_2, $k = 0{,}54\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$. (a) Qual é a velocidade inicial da reação? (b) Como a velocidade da reação mudará (e por que fator) se a massa de NO_2 no balão aumentar para 750. mg?

13.15 Na reação $CH_3Br(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3OH(aq) + Br^-(aq)$, quando só a concentração de OH^- dobra, a velocidade dobra. Quando só a concentração de CH_3Br aumenta por um fator de 1,2, a velocidade aumenta por um fator de 1,2. Escreva a lei de velocidade da reação.

13.16 Na reação $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$, quando só a concentração de NO dobra, a velocidade aumenta por um fator de 4. Quando as concentrações de NO e O_2 aumentam por um fator de 2, a velocidade aumenta por um fator de 8. Qual é a lei de velocidade da reação?

13.17 Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação $2\ ICl(g) + H_2(g) \rightarrow I_2(g) + 2\ HCl(g)$:

Experimento	Concentração inicial (mmol·L^{-1}) [ICl]$_0$	[H$_2$]$_0$	Velocidade inicial (mol·L^{-1}·s^{-1})
1	1,5	1,5	$3,7 \times 10^{-7}$
2	3,0	1,5	$9,4 \times 10^{-7}$
3	3,0	4,5	22×10^{-7}
4	4,7	2,7	?

Estes dados correspondem à velocidade única de reação. (a) Escreva a lei de velocidade da reação. (b) Determine, a partir dos dados, o valor da constante de velocidade. (c) Use os dados para predizer a velocidade de reação do experimento 4.

13.18 Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação $NO_2(g) + O_3(g) \rightarrow NO_3(g) + O_2(g)$:

Experimento	Concentração inicial (mmol·L^{-1}) [NO$_2$]$_0$	[O$_3$]$_0$	Velocidade inicial (mmol·L^{-1}·s^{-1})
1	0,21	0,70	6,3
2	0,21	1,39	12,5
3	0,38	0,70	11,4
4	0,66	0,18	?

Estes dados correspondem à velocidade única de reação. (a) Escreva a lei de velocidade da reação. (b) Qual é a ordem da reação? (c) Determine, a partir dos dados, o valor da constante de velocidade. (d) Use os dados para predizer a velocidade de reação do experimento 4.

13.19 Os seguintes dados foram obtidos para a reação A + B + C → produtos:

Experimento	Concentração inicial (mmol·L^{-1}) [A]$_0$	[B]$_0$	[C]$_0$	Velocidade inicial (mmol·L^{-1}·s^{-1})
1	1,25	1,25	1,25	8,7
2	2,50	1,25	1,25	17,4
3	1,25	3,02	1,25	50,8
4	1,25	3,02	3,75	457
5	3,01	1,00	1,15	?

A velocidade inicial corresponde à perda de A. (a) Escreva a lei de velocidade da reação. (b) Qual é a ordem da reação? (c) Determine, a partir dos dados, o valor da constante de velocidade. (d) Use os dados para predizer a velocidade de reação do experimento 5.

13.20 Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação A + B + C → produtos:

Experimento	Concentração inicial (mmol·L^{-1}) [A]$_0$	[B]$_0$	[C]$_0$	Velocidade inicial (mmol·L^{-1}·s^{-1})
1	2,06	3,05	4,00	3,7
2	0,87	3,05	4,00	0,66
3	0,50	0,50	0,50	0,013
4	1,00	0,50	1,00	0,072

A velocidade inicial corresponde à perda de A. (a) Escreva a lei de velocidade da reação. (b) Qual é a ordem da reação? (c) Determine o valor da constante de velocidade.

Leis de Velocidade Integradas

13.21 Determine a constante de velocidade das seguintes reações de primeira ordem, expressas como a velocidade de perda de A: (a) A → B, sabendo que a concentração de A decresce à metade do valor inicial em 1000. s. (b) A → B, sabendo que a concentração de A decresce de 0,67 mol·L^{-1} a 0,53 mol·L^{-1} em 25 s. (c) 2 A → B + C, sabendo que $[A]_0$ = 0,153 mol·L^{-1} e que após 115 s a concentração de B cresce para 0,034 mol·L^{-1}.

13.22 Determine a constante de velocidade das seguintes reações de primeira ordem: (a) 2 A → B + C, sabendo que a concentração de A decresce a um quarto do valor inicial em 38 min. (b) 2 A → B + C, sabendo que a concentração de $[A]_0$ = 0,039 mol·L^{-1} e que após 75 s a concentração de B aumenta para 0,0095 mol·L^{-1}. (c) 2 A → 3 B + C, sabendo que $[A]_0$ = 0,040 mol·L^{-1} e que após 8,8 min a concentração de B cresce para 0,030 mol·L^{-1}. Escreva as leis de velocidade para a velocidade de perda de A.

13.23 A reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, é de primeira ordem com constante de velocidade igual a $3,7 \times 10^{-5}$ s^{-1}, em 298 K. (a) Qual é a meia-vida (em horas) da decomposição de N_2O_5, em 298 K? (b) Se $[N_2O_5]_0$ = 0,0567 mol·L^{-1}, qual será a concentração de N_2O_5 após 3,5 h? (c) Quanto tempo (em minutos) passará até que a concentração de N_2O_5 caia de 0,0567 mol·L^{-1} a 0,0135 mol·L^{-1}?

13.24 A reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5, é de primeira ordem com constante de velocidade igual a 0,15 s^{-1}, em 353 K. (a) Qual é a meia-vida (em horas) da decomposição de N_2O_5, em 353 K? (b) Se $[N_2O_5]_0$ = 0,0567 mol·L^{-1}, qual será a concentração de N_2O_5 após 2,0 s? (c) Quanto tempo (em minutos) passará até que a concentração de N_2O_5 caia de 0,0567 mol·L^{-1} a 0,0135 mol·L^{-1}?

13.25 A meia-vida da decomposição de primeira ordem de A é 355 s. Qual é o tempo necessário para que a concentração de A caia até (a) um quarto; (b) 15% do valor inicial; (c) um nono da concentração inicial?

13.26 A constante de velocidade de primeira ordem da fotodissociação de A é 5,74 h^{-1}. Calcule o tempo necessário para que a concentração de A caia até (a) $\frac{1}{8}[A]_0$; (b) 5% do valor inicial; (c) um décimo da concentração inicial.

13.27 A reação de decomposição do cloreto de sulfurila, SO_2Cl_2, é de primeira ordem e $k = 2,81 \times 10^{-3}$ min^{-1}, a uma determinada temperatura. (a) Determine a meia-vida da reação. (b) Determine o tempo necessário para que a concentração de SO_2Cl_2 caia até 10% de sua concentração inicial. (c) Se 14,0 g de SO_2Cl_2 foram selados em um reator de 2500. L aquecido em uma temperatura especificada, que massa restará após 1,5 h?

13.28 O etano, C_2H_6, forma radicais · CH_3, em 700.°C, em uma reação de primeira ordem, para a qual k = 1,98 h^{-1}. (a) Qual é a meia-vida da reação? (b) Calcule o tempo necessário para que a quantidade de etano caia de $1,15 \times 10^{-3}$ mol até $2,35 \times 10^{-4}$ mol em um balão de reação de 500. mL, em 700.°C. (c) Quanto restará de uma amostra de 6,88 mg de etano em um balão de reação de 500. mL, em 700.°C, após 45 min?

13.29 Na reação de primeira ordem A → 3 B + C, quando $[A]_0$ = 0,015 mol·L^{-1}, a concentração de B cresce até 0,018 mol·L^{-1} em 3,0 min. (a) Qual é a constante de velocidade da reação expressa em termos da velocidade de desaparecimento de A? (b) Quanto tempo a mais será necessário para que a concentração de B cresça até 0,030 mol·L^{-1}?

13.30 Na reação de primeira ordem $A \rightarrow 2\ B$, quando a concentração inicial de A é 0,0335 $mol{\cdot}L^{-1}$, a concentração de B até 0,0120 $mol{\cdot}L^{-1}$ em 95 s. Quanto tempo a mais será necessário para que ela atinja 0,0190 $mol{\cdot}L^{-1}$?

13.31 Os dados a seguir foram obtidos para a reação $2\ HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$, em 580 K:

Tempo (s)	[HI] ($mol{\cdot}L^{-1}$)
0.	1,00
1000	0,112
2000	0,061
3000	0,041
4000	0,031

(a) Use programas de computação gráfica, como os encontrados no *site* deste livro, para lançar os dados em um gráfico apropriado e determinar a ordem da reação. (b) Determine, a partir do gráfico, a constante de velocidade de (i), a lei de velocidade da perda de HI e (ii) a lei de velocidade única.

Media Link

13.32 Os dados a seguir foram obtidos para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\ HI(g)$, em 780 K:

Tempo (s)	[HI] ($mmol{\cdot}L^{-1}$)
0	1,00
1	0,43
2	0,27
3	0,20
4	0,16

(a) Use programas de computação gráfica, como os encontrados no *site* deste livro, para lançar os dados em gráfico apropriado e determinar a ordem da reação. (b) Determine, a partir do gráfico, a constante de velocidade da velocidade de formação de HI.

13.33 A meia-vida da reação de segunda ordem de uma substância A é 50,5 s quando $[A]_0 = 0{,}84\ mol{\cdot}L^{-1}$. Calcule o tempo necessário para que a concentração de A caia até (a) um dezesseis avos; (b) um quarto; (c) um quinto do valor original.

13.34 Determine a constante de velocidade das seguintes reações de segunda ordem: (a) $2\ A \rightarrow B + 2\ C$, sabendo que a concentração de A decresce de $2{,}50 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}$ até $1{,}25 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}$ em 100. s. (b) $3\ A \rightarrow C + 2\ D$, sabendo que $[A]_0 = 0{,}300\ mol{\cdot}L^{-1}$ e que a concentração de C aumenta até 0,010 $mol{\cdot}L^{-1}$ em 200 s. Expresse os resultados em termos da lei de velocidade da perda de A.

13.35 Determine a constante de velocidade das seguintes reações de segunda ordem: (a) $2\ A \rightarrow B + C$, sabendo que a concentração de A decresce de 0,10 $mol{\cdot}L^{-1}$ até 0,080 $mol{\cdot}L^{-1}$ e que $k = 0{,}015\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}min^{-1}$ para a lei de velocidade expressa em termos da perda de A; (b) $A \rightarrow 2\ B + C$, sabendo que $[A]_0 = 0{,}15\ mol{\cdot}L^{-1}$ para que a concentração de B aumente até 0,19 $mol{\cdot}L^{-1}$, sabendo que $k = 0{,}0035\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}min^{-1}$ na lei de velocidade para a perda de A.

13.36 A constante de velocidade de segunda ordem da decomposição de NO_2 (em NO e O_2), em 573 K, é 0,54 $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$. Calcule o tempo necessário para que a concentração inicial de 0,20 $mol{\cdot}L^{-1}$ de NO_2 caia até (a) a metade; (b) um dezesseis avos; (c) um nono da concentração inicial.

13.37 C Suponha que uma reação tem a forma $aA \rightarrow$ produtos e que, usando a velocidade única de reação, podemos escrever a lei de velocidade *velocidade* = $k[A]$. Derive a expressão da concentração de A no instante t e a expressão da meia-vida de A em termos de a e k.

13.38 C Suponha que uma reação tem a forma $aA \rightarrow$ produtos e que, usando a velocidade única de reação, podemos escrever a lei de velocidade *velocidade* = $k[A]^2$. Derive a expressão da concentração de A no instante t e a expressão da meia-vida de A em termos de a e k.

13.39 C Derive uma expressão para a meia-vida de um reagente A que decai em uma reação de terceira ordem, cuja constante de velocidade é igual a k.

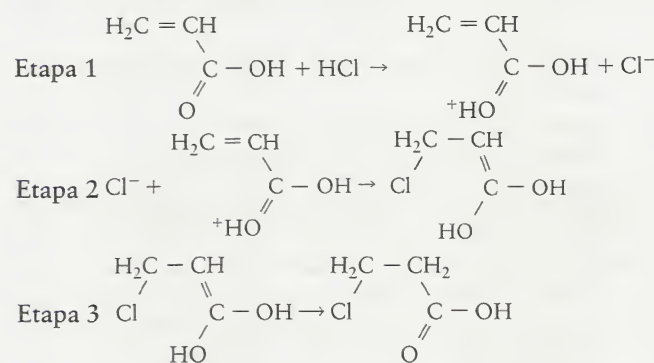
13.40 C Derive uma expressão para a meia-vida de um reagente A que decai em uma reação de ordem n (em que $n > 1$), cuja constante de velocidade é igual a k.

Mecanismo de Reação

13.41 Escreva a reação total que corresponde ao seguinte mecanismo e identifique os intermediários de reação:

Etapa 1: $H_2C{=}CH{-}C({=}O){-}OH + HCl \rightarrow H_2C{=}CH{-}C({=}{}^{+}HO){-}OH + Cl^-$

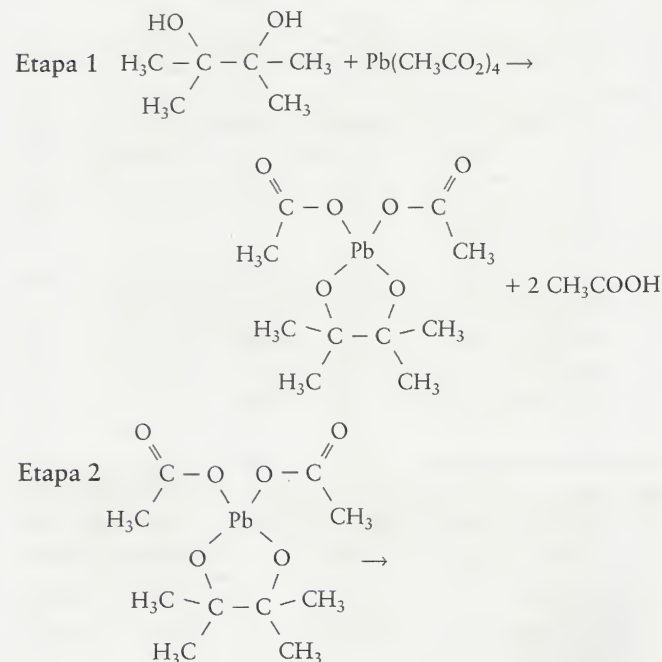
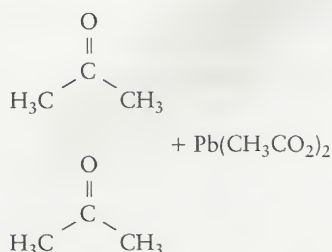
Etapa 2: $Cl^- + H_2C{=}CH{-}C({=}{}^{+}HO){-}OH \rightarrow Cl{-}H_2C{-}CH{=}C(HO){-}OH$

Etapa 3: $Cl{-}H_2C{-}CH{=}C(HO){-}OH \rightarrow Cl{-}H_2C{-}CH_2{-}C({=}O){-}OH$

13.42 O acetato de chumbo(IV) quebra os dióis orgânicos como o 2,3-di-hidróxi-2,3-dimetil-butano em água para dar cetonas. Escreva a reação total do mecanismo proposto abaixo e identifique possíveis intermediários de reação:

Etapa 1: $H_3C{-}C(HO)(H_3C){-}C(OH)(CH_3){-}CH_3 + Pb(CH_3CO_2)_4 \longrightarrow$ $(H_3C{-}C({=}O){-}O)_2Pb(O{-}C(H_3C)(H_3C){-}C(CH_3)(CH_3){-}O)$ $+ 2\ CH_3COOH$

Etapa 2: $(H_3C{-}C({=}O){-}O)_2Pb(O{-}C(H_3C)(H_3C){-}C(CH_3)(CH_3){-}O) \longrightarrow$

$$\mathrm{H_3C{-}C(=O){-}CH_3} + \mathrm{Pb(CH_3CO_2)_2}$$

$$\mathrm{H_3C{-}C(=O){-}CH_3}$$

13.43 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre o óxido nítrico e o bromo:

Etapa 1 $NO + Br_2 \rightarrow NOBr_2$ (lento)

Etapa 2 $NOBr_2 + NO \rightarrow NOBr + NOBr$ (rápido)

Escreva a lei de velocidade da formação de NOBr sugerida por esse mecanismo.

13.44 O mecanismo proposto para a oxidação do íon iodeto pelo íon hipoclorito em água é:

Etapa 1 $ClO^- + H_2O \rightarrow HClO + OH^-$ e o inverso (rápidas, equilíbrio)

Etapa 2 $I^- + HClO \rightarrow HIO + Cl^-$ (lento)

Etapa 3 $HIO + OH^- \rightarrow IO^- + H_2O$ (rápido)

Escreva a lei de velocidade de formação de HIO sugerida por esse mecanismo.

13.45 Foram propostos três mecanismos para a reação $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$:

(a) Etapa 1 $NO_2 + CO \rightarrow CO_2 + NO$

(b) Etapa 1 $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_3$ (lento)

Etapa 2 $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ (rápido)

(c) Etapa 1 $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_3$ e o inverso (rápidas, equilíbrio)

Etapa 2 $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ (lento)

Que mecanismo concorda com a seguinte lei de velocidade: *velocidade* $= k[NO_2]^2$? Explique seu raciocínio.

13.46 Quando a velocidade da reação $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$ foi estudada, descobriu-se que a velocidade dobrava quando só a concentração de O_2 dobrava, mas ela quadruplicava quando só a concentração de NO dobrava. Qual dos seguintes mecanismos está de acordo com essas observações? Explique seu raciocínio.

(a) Etapa 1 $NO + O_2 \rightarrow NO_3$ e o inverso (rápidas, equilíbrio)

Etapa 2 $NO + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2$ (lenta)

(b) Etapa 1 $NO + NO \rightarrow N_2O_2$ (lento)

Etapa 2 $O_2 + N_2O_2 \rightarrow N_2O_4$ (rápido)

Etapa 3 $N_2O_4 \rightarrow NO_2 + NO_2$ (rápido)

Velocidades e Equilíbrio

13.47 Diga quais das seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas. Se uma afirmação for falsa, explique por quê. (a) Em uma reação cuja constante de equilíbrio é muito grande, a constante de velocidade da reação direta é muito maior do que a constante de velocidade da reação inversa. (b) No equilíbrio, as constantes de velocidade das reações direta e inversa são iguais. (c) O aumento da concentração de um reagente aumenta a velocidade de uma reação porque aumenta a constante de velocidade da reação direta.

13.48 Diga quais das seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas. Se uma afirmação for falsa explique por quê. (a) A constante de equilíbrio de uma reação é igual à constante de velocidade da reação direta dividida pela constante de velocidade da reação inversa. (b) Em uma reação que é uma série de etapas de equilíbrio, a constante de equilíbrio total é igual ao produto de todas as constantes de velocidade das reações diretas dividido pelo produto de todas as constantes de velocidade das reações inversas. (c) O aumento da concentração de um produto aumenta a velocidade da reação inversa e por isso a velocidade da reação direta também tem de aumentar.

13.49 [C] Examine a reação $A \rightleftharpoons B$, que é de primeira ordem nas duas direções, com constantes de velocidade k e k'. Inicialmente, só A está presente. Mostre que as concentrações se aproximam do equilíbrio com uma velocidade que depende de k e de k'.

13.50 [C] Repita o Exercício 13.49 para a mesma reação, porém considere o equilíbrio de segunda ordem nas duas direções.

Efeito da Temperatura

13.51 (a) Use programas de computação gráfica padronizados, como os que estão no *site* deste livro, para fazer o gráfico de Arrhenius apropriado aos dados aqui apresentados da conversão de ciclo-propano em propeno e calcular a energia de ativação da reação. (b) Qual é o valor da constante de velocidade em 600.°C?

Media Link

T (K)	k (s^{-1})
750.	$1,8 \times 10^{-4}$
800.	$2,7 \times 10^{-3}$
850.	$3,0 \times 10^{-2}$
900.	0,26

13.52 (a) Use programas de computação gráfica padronizados, como os que estão no *site* deste livro, para fazer o gráfico de Arrhenius apropriado aos dados aqui apresentados da decomposição de iodo-etano em eteno e iodeto de hidrogênio,

$$C_2H_5I(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$$

e determine a energia de ativação da reação. (b) Qual é o valor da constante de velocidade em 400.°C?

T (K)	k (s^{-1})
660.	$7,2 \times 10^{-4}$
680.	$2,2 \times 10^{-3}$
720.	$1,7 \times 10^{-2}$
760.	0,11

13.53 A constante de velocidade da reação de primeira ordem $2N_2O(g) \rightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g)$ é $0,76\ s^{-1}$, em 1000. K, e $0,87\ s^{-1}$, em 1030. K. Calcule a energia de ativação da reação.

13.54 A constante de velocidade da reação de segunda ordem $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ é $2,4 \times 10^{-6}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$, em 575 K, e $6,0 \times 10^{-5}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$, em 630. K. Calcule a energia de ativação da reação.

13.55 A constante de velocidade da reação $O(g) + N_2(g) \rightarrow NO(g) + N(g)$, que ocorre na estratosfera, é $9,7 \times 10^{10}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$, em 800.°C. A energia de ativação da reação é $315\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Determine a constante de velocidade em 700.°C.

13.56 A constante de velocidade da reação entre CO_2 e OH^- em água para dar o íon HCO_3^- é $1,5 \times 10^{10}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$, em 25°C. Determine a constante de velocidade na temperatura do sangue (37°C), sabendo que a energia de ativação da reação é $38\ kJ{\cdot}mol^{-1}$.

13.57 A constante de velocidade da decomposição de N_2O_5, em 45°C, é $k = 5,1 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. A energia de ativação da reação é $103\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Determine o valor da constante de velocidade, em 50°C.

13.58 O etano, C_2H_6, se dissocia em radicais metila, em 700.°C, com constante de velocidade $k = 5,5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. Determine a

constante de velocidade, em 800.°C, sabendo que a energia de ativação da reação é 384 kJ·mol^{-1}.

13.59 Na reação reversível, em uma etapa, $2\ A \rightleftharpoons B + C$, a constante de velocidade da reação direta de formação de B é 265 L·mol^{-1}·min^{-1}, e a constante da velocidade da reação inversa é 392 L·mol^{-1}·min^{-1}. A energia de ativação da reação direta é 39,7 kJ·mol^{-1} e a da reação inversa é 25,4 kJ·mol^{-1}. (a) Qual é a constante de equilíbrio da reação? (b) A reação é exotérmica ou endotérmica? (c) Qual será o efeito do aumento da temperatura nas constantes de velocidade e na constante de equilíbrio?

13.60 Na reação reversível, em uma etapa, $A + B \rightleftharpoons C + D$, a constante de velocidade da reação direta é 36,4 L·mol^{-1}·h^{-1} e a da reação inversa é 24,3 L·mol^{-1}·h^{-1}. A energia de ativação da reação direta é 33,8 kJ·mol^{-1} e a da reação inversa é 45,4 kJ·mol^{-1}. (a) Qual é a constante de equilíbrio da reação? (b) A reação é exotérmica ou endotérmica? (c) Qual será o efeito do aumento da temperatura nas constantes de velocidade e na constante de equilíbrio?

Catálise

13.61 A presença de um catalisador fornece um caminho de reação no qual a energia de ativação de uma certa reação é reduzida de 125 kJ·mol^{-1} para 75 kJ·mol^{-1}. (a) Por qual fator a velocidade da reação aumenta, em 298 K, sendo os demais fatores iguais? (b) Por qual fator aumentaria a velocidade da reação, se ela fosse conduzida em 350. K?

13.62 A presença de um catalisador fornece um caminho de reação no qual a energia de ativação de uma certa reação é reduzida de 88 kJ·mol^{-1} para 62 kJ·mol^{-1}. (a) Por qual fator a velocidade da reação aumenta, em 300. K, sendo os demais fatores iguais? (b) Por qual fator aumentaria a velocidade da reação, se ela fosse conduzida em 500. K?

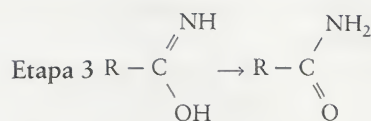
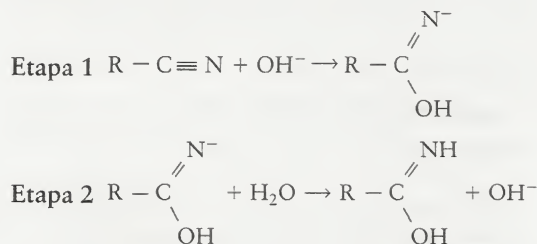
13.63 A velocidade de uma reação aumenta por um fator de 1000. na presença de um catalisador, em 25°C. A energia de ativação da trajetória inicial é 98 kJ·mol^{-1}. Qual é a energia de ativação da nova trajetória, sendo todos os outros fatores iguais? Na prática, a nova trajetória tem também um fator pré-exponencial diferente.

13.64 A velocidade de uma reação aumenta por um fator de 500. na presença de um catalisador, em 37°C. A energia de ativação da trajetória inicial é 106 kJ·mol^{-1}. Qual é a energia de ativação da nova trajetória, sendo todos os outros fatores iguais? Na prática, a nova trajetória tem também um fator pré-exponencial diferente.

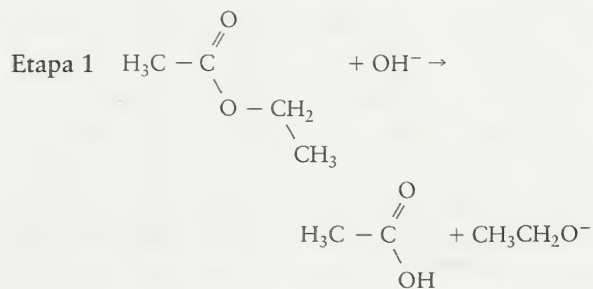
13.65 A hidrólise de uma nitrila orgânica, um composto que tem um grupo $-C\equiv N$, em meio básico, segue o mecanismo proposto abaixo. Escreva uma equação completa e balanceada para a reação total, liste os intermediários e identifique o catalisador da reação.

```
                                  N⁻
                                 //
Etapa 1  R − C≡N + OH⁻ → R − C
                                 \
                                  OH

          N⁻                       NH
         //                       //
Etapa 2  R − C    + H₂O → R − C      + OH⁻
         \                        \
          OH                       OH

          NH            NH₂
         //             /
Etapa 3  R − C     → R − C
         \              \\
          OH             O
```

13.66 Examine o seguinte mecanismo da hidrólise do acetato de etila. Escreva uma equação completa e balanceada para a reação total, liste os intermediários e identifique o catalisador da reação.

```
              O
             //
Etapa 1  H₃C − C              + OH⁻ →
             \
              O − CH₂
                   \
                    CH₃
                          O
                         //
                  H₃C − C      + CH₃CH₂O⁻
                         \
                          OH
```

Etapa 2 $CH_3CH_2O^- + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + OH^-$

13.67 Indique quais das seguintes declarações sobre a catálise são verdadeiras. Se a declaração for falsa, explique por quê. (a) Em um processo de equilíbrio, o catalisador aumenta a velocidade da reação direta e deixa inalterada a velocidade da reação inversa. (b) O catalisador não é consumido durante a reação. (c) A trajetória da reação é a mesma na presença ou na ausência do catalisador, mas as constantes de velocidade das reações direta e inversa diminuem. (d) Um catalisador deve ser cuidadosamente escolhido de modo a mudar o equilíbrio na direção dos produtos.

13.68 Indique quais das seguintes declarações sobre a catálise são verdadeiras. Se a declaração for falsa, explique por quê. (a) Um catalisador heterogêneo funciona porque liga uma ou mais de uma das moléculas que sofrem reação à superfície do catalisador. (b) As enzimas são proteínas naturais que servem de catalisadores em sistemas biológicos. (c) A constante de equilíbrio de uma reação é maior na presença de um catalisador, mas as constantes de velocidade das reações direta e inversa diminuem. (d) Um catalisador muda a trajetória de uma reação de modo a torná-la mais exotérmica.

13.69 A equação de velocidade de Michaelis-Menten das reações enzimáticas é escrita, tipicamente, como a velocidade de formação do produto (Eq. 19a). Essa equação mostra que 1/*velocidade* (em que *velocidade* refere-se à formação do produto) depende linearmente da concentração do substrato [S]. Essa relação permite a determinação de K_M. Derive a equação e esquematize 1/*velocidade* contra 1[S]. Rotule os eixos, o intercepto de y e a inclinação da reta com suas funções correspondentes.

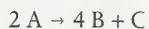
13.70 A constante de Michaelis-Menten (K_M) é uma medida da estabilidade do complexo enzima-substrato. Uma grande constante de Michaelis-Menten indica um complexo enzima-substrato estável ou instável? Explique seu raciocínio.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

13.71 (a) Determine, usando os dados da tabela abaixo (que são para a velocidade única), a lei de velocidade e a constante de velocidade da reação $H_2SeO_3(aq) + 6\ I^-(aq) + 4\ H^+(aq) \rightarrow Se(s) + 2\ I_3^-(aq) + 3\ H_2O(l)$. As concentrações estão em moles por litro.

(b) Calcule a velocidade da reação quando $[H_2SeO_3] = 0{,}030\ mol{\cdot}L^{-1}$, $[I^-] = 0{,}025\ mol{\cdot}L^{-1}$ e $[H^+] = 0{,}015\ mol{\cdot}L^{-1}$.

$[H_2SeO_3]$	$[I^-]$	$[H^+]$	Velocidade($mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$)
0,020	0,020	0,010	$8{,}0 \times 10^{-6}$
0,020	0,010	0,020	$4{,}0 \times 10^{-6}$
0,020	0,030	0,030	$2{,}4 \times 10^{-4}$
0,010	0,020	0,020	$1{,}6 \times 10^{-5}$

13.72 Os dados aqui mostrados foram obtidos para a decomposição de A,

$$2\ A \rightarrow 4\ B + C$$

Tempo (s)	[A] ($mmol{\cdot}L^{-1}$)
0.	2,57
400.	1,50
800.	0,87
1200.	0,51
1600.	0,30

(a) Use programas de computação gráfica padronizados, como os que estão no *site* deste livro, para determinar se essa reação tem mais probabilidade de ser de zero ordem, primeira ordem ou segunda ordem em relação a A. (b) Determine a constante de velocidade da reação na lei de velocidade da decomposição de A.

13.73 (a) Na reação de segunda ordem $A \rightarrow B + C$, a concentração da espécie A cai de $0{,}040\ mol{\cdot}L^{-1}$ até $0{,}0050\ mol{\cdot}L^{-1}$, em 12h. Qual é a constante de velocidade? (b) Na reação de segunda ordem $EX_2 \rightarrow E + 2X$ quando $[EX_2]_0 = 0{,}040\ mol{\cdot}L^{-1}$, a concentração de X cresce para $0{,}070\ mol{\cdot}L^{-1}$, em 15 h. Qual é a constante de velocidade para a decomposição de EX_2?

13.74 A decomposição de peróxido de hidrogênio, $2\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$, segue uma cinética de primeira ordem em relação a H_2O_2 e tem $k = 0{,}0410\ min^{-1}$ na lei da velocidade da decomposição de H_2O_2. (a) Se a concentração inicial de H_2O_2 for $0{,}35\ mol{\cdot}L^{-1}$, qual será sua concentração após 10 min? (b) Quanto tempo levará para a concentração de H_2O_2 cair de $0{,}50\ mol{\cdot}L^{-1}$ até $0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}$? (c) Qual é o tempo necessário para que a concentração de H_2O_2 decresça de um quarto? (d) Calcule o tempo necessário para que a concentração de H_2O_2 decresça de 75%.

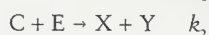
13.75 O mecanismo da reação $A \rightarrow B$ inclui duas etapas, com formação de um intermediário de reação. No total, a reação é exotérmica. (a) Esquematize o perfil de reação, rotulando as energias de ativação de cada etapa e a entalpia total de reação. (b) Indique, no mesmo diagrama, qual seria o efeito de um catalisador na primeira etapa da reação.

13.76 Uma reação exotérmica para a qual $\Delta H_r = -200.\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ tem energia de ativação igual a $100.\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Estime a energia de ativação da reação inversa. Para as estimativas, as entalpias de reação podem ser tratadas como energias.

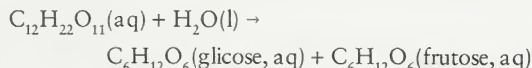
13.77 Todos os processos de decaimento radioativo seguem cinéticas de primeira ordem. A meia-vida do isótopo radioativo trítio (^3H ou T) é 12,3 anos. Quanto restará de uma amostra de 25,0 mg de trítio após 10,9 anos?

13.78 Um mecanismo proposto para a reação $A + B + E \rightarrow D + X + Y$ é

$A + B \rightleftharpoons C + D \quad k_1, k_1'$

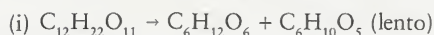
$C + E \rightarrow X + Y \quad k_2$

(a) Derive a lei de velocidade de formação de X. (Suponha que k_1, k_1' e k_2 têm aproximadamente a mesma magnitude.) (b) Mostre que no limite em que há um grande excesso de E, a lei de velocidade obtida na parte (a) é de segunda ordem. (c) Explique, fisicamente, por que o resultado obtido na parte (b) é razoável.

13.79 A hidrólise da sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) produz frutose e glicose:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(\text{glicose, aq}) + C_6H_{12}O_6(\text{frutose, aq})$$

Dois mecanismos foram propostos para essa reação.

(i) $C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ (lento)

$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$ (rápido)

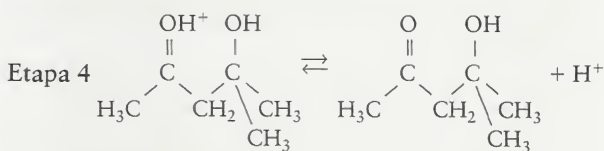
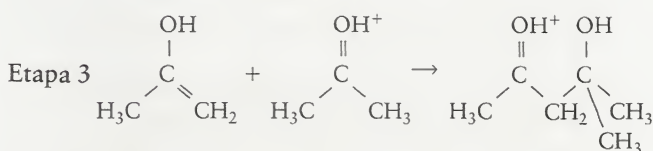
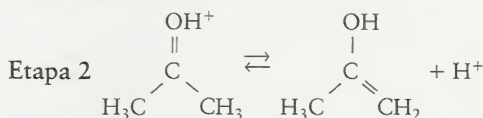
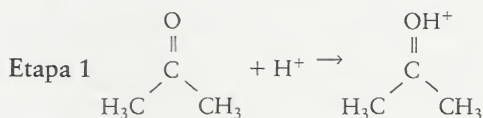
(ii) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ (lento)

Em que condições esses dois mecanismos podem ser distinguidos usando-se dados cinéticos?

13.80 As cetonas reagem entre si em um processo conhecido como condensação de aldol. O mecanismo dessa reação é fornecido abaixo. Escreva a reação total, identifique os intermediários e determine o papel do íon hidrogênio.

Etapa 1 $\quad (H_3C)(CH_3)C{=}O + H^+ \rightarrow (H_3C)(CH_3)C{=}OH^+$

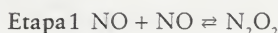
Etapa 2 $\quad (H_3C)(CH_3)C{=}OH^+ \rightleftharpoons (H_3C)C(OH){=}CH_2 + H^+$

Etapa 3 $\quad (H_3C)C(OH){=}CH_2 + (H_3C)(CH_3)C{=}OH^+ \rightarrow H_3C{-}C({=}OH^+){-}CH_2{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3$

Etapa 4 $\quad H_3C{-}C({=}OH^+){-}CH_2{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3 \rightleftharpoons H_3C{-}C({=}O){-}CH_2{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3 + H^+$

13.81 A lei de velocidade da reação $2\ NO(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$ é *velocidade* $= k\ [NO]^2[H_2]$ e o mecanismo proposto é

Etapa 1 $\quad NO + NO \rightleftharpoons N_2O_2$

Etapa 2 $\quad N_2O_2 + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$

Etapa 3 $\quad N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$

(a) Qual das etapas do mecanismo é a que provavelmente determina a velocidade? Explique sua resposta. (b) Esquematize um perfil de reação para a reação total, que é exotérmica. Indique no gráfico as energias de ativação de cada etapa e a entalpia total da reação.

Media Link

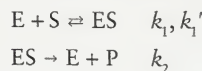
13.82 (a) Use programas de computação gráfica padronizados, como os que estão no *site* deste livro, para calcular a energia de ativação da hidrólise ácida da sacarose a glicose e frutose. Use um gráfico de Arrhenius e os dados da tabela ao lado.

T (°C)	k ($L{\cdot}mol^{-1}s^{-1}$)
24	$4,8 \times 10^{-3}$
28	$7,8 \times 10^{-3}$
32	13×10^{-3}
36	$20, \times 10^{-3}$
40.	32×10^{-3}

(b) Calcule a constante de velocidade em 37°C (temperatura do organismo). (c) Use os dados do Apêndice 2A para calcular a variação de entalpia dessa reação, imaginando que as entalpias de solvatação dos açúcares são desprezíveis. Esquematize um perfil de energia para o processo total.

13.83 O leite cru azeda em aproximadamente 4 h, em 28°C, mas leva cerca de 48 h para que o mesmo aconteça em um refrigerador, em 5°C. Qual é a energia de ativação do azedamento do leite?

13.84 (a) Use o mecanismo abaixo e derive a Eq. 19a, que Michaelis e Menten propuseram como representação da velocidade de formação de produtos em uma reação catalisada enzimaticamente. (b) Mostre que a velocidade é independente da concentração do substrato em altas concentrações do substrato.

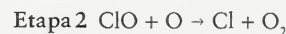
$$E + S \rightleftarrows ES \quad k_1, k_1'$$
$$ES \rightarrow E + P \quad k_2$$

em que E é a enzima livre, S é o substrato, ES é o complexo enzima-substrato e P é o produto. Observe que a concentração da enzima livre no estado estacionário é igual à concentração inicial da enzima menos a quantidade de enzima presente no complexo enzima-substrato: $[E] = [E]_0 - [ES]$.

13.85 Repita a derivação da lei de velocidade de Michaelis-Menten, imaginando que existe um pré-equilíbrio entre o estado ligado e o estado não-ligado do substrato.

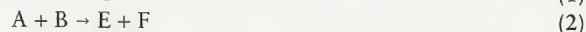
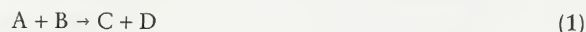
13.86 Um gás composto por moléculas de diâmetro 0,5 nm participa de uma reação, em 300. K e 1,0 atm, com outro gás (presente em grande excesso), formado por moléculas com mais ou menos o mesmo tamanho e massa, para formar um produto em fase gás, em 300. K. A energia de ativação da reação é 25 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. Use a teoria da colisão para calcular a razão entre as velocidades de reação em 320 K em relação àquele 300 K.

13.87 O mecanismo seguinte foi proposto para explicar a contribuição dos cloro-fluorocarbonetos na destruição da camada de ozônio:

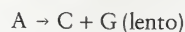
Etapa 1 $O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$

Etapa 2 $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$

(a) Qual é o intermediário de reação e qual é o catalisador? (b) Identifique os radicais do mecanismo. (c) Identifique as etapas de iniciação, propagação e terminação. (d) Escreva uma etapa de terminação da cadeia para a reação. (Veja o Quadro 13.3.)

13.88 A reação entre A e B tem dois caminhos possíveis que levam a diferentes produtos.

$$A + B \rightarrow C + D \qquad (1)$$
$$A + B \rightarrow E + F \qquad (2)$$

A reação 1 segue um mecanismo em que A se fragmenta inicialmente em C e G. O mecanismo da reação 1 é:

$A \rightarrow C + G$ (lento)

$B + G \rightarrow D$ (rápido)

A reação 2 ocorre por uma combinação direta, em uma etapa, de A e B, com uma lei de velocidade bimolecular de segunda ordem. (a) O que pode ser feito experimentalmente para favorecer a reação 2 em relação à reação 1? (b) Escreva uma expressão para a velocidade de desaparecimento de A. (c) A reação foi feita sob dois conjuntos de condições e amostrada ao fim de 1,00 h. No caso da primeira reação, as concentrações iniciais de A e B eram iguais a 0,100 $mol{\cdot}L^{-1}$. No segundo experimento, a concentração inicial de A era 0,100 $mol{\cdot}L^{-1}$ e, a de B, 0,050 $mol{\cdot}L^{-1}$. No Experimento 1, a análise da solução da reação após 1,00 h indicou a presença de C, na concentração 0,0045 $mol{\cdot}L^{-1}$, e E, na concentração 0,0015 $mol{\cdot}L^{-1}$. No Experimento 2, a concentração de C após uma hora foi 0,0045 $mol{\cdot}L^{-1}$ e, a de E, 0,00050 $mol{\cdot}L^{-1}$. Quais são as constantes de velocidade da reação 1 e da reação 2?

13.89 A meia-vida de uma substância que participa da reação de terceira ordem $A \rightarrow$ é inversamente proporcional ao quadrado da concentração inicial de A. Como essa meia-vida pode ser usada para predizer o tempo necessário para que a concentração caia até (a) a metade; (b) um quarto; (c) um dezesseis avos do valor inicial?

13.90 Suponha que um poluente entra no ambiente com uma velocidade constante R e que, uma vez lá, sua concentração caia por meio de uma reação de primeira ordem. Derive uma expressão para (a) a concentração do poluente no equilíbrio em função de R e (b) a meia-vida da espécie poluente quando $R = 0$.

13.91 A reação de metano, CH_4, com o gás cloro segue um mecanismo semelhante ao descrito para a reação entre H_2 e Br_2 na Seção 13.9. Escreva o mecanismo. (a) Identifique as etapas de iniciação, propagação e terminação. (b) Que produtos prediz o mecanismo?

13.92 Examine a reação geral de equilíbrio $A + B \rightleftharpoons C + D$. (a) Se a constante da reação direta na temperatura T_1 é k_1 e a da reação inversa é k_1', qual é a constante de equilíbrio da reação? (b) Na temperatura T_2, as constantes de velocidade correspondentes são k_2 e k_2'. Escreva a expressão de Arrhenius que relaciona k_2 a k_1 e k_2' a k_1'. (c) Use as relações da parte (b) para mostrar que o efeito da temperatura na velocidade da reação (a cinética da reação) está de acordo com o efeito da temperatura na termodinâmica da reação (veja a equação de van't Hoff no Capítulo 9). (d) Como as energias de ativação das reações direta e inversa de um processo de equilíbrio estão relacionadas às quantidades termodinâmicas associadas à reação?

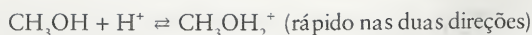
13.93 Use os dados da Tabela 13.1 para calcular a entalpia padrão e a variação de entropia da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$.

13.94 (a) Use os dados da Tabela 13.1 e do Apêndice 2 A para estimar a constante de velocidade de conversão de propeno a ciclo-propano, em 773 K. (b) Esperamos que a velocidade da reação seja menor em temperaturas mais baixas. Qual das constantes de velocidade diminuirá mais pela redução da temperatura de reação para 500. K, a da conversão de propeno em ciclo-propano ou a da conversão de ciclo-propano em propeno?

13.95 Quando reações na fase líquido ou gás são catalisadas por catalisadores sólidos (catálise heterogênea), elas têm, freqüentemente, cinéticas de ordem zero na espécie reagente. Explique como isso acontece.

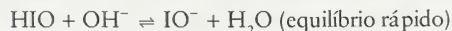
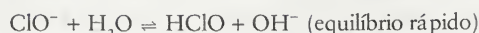
13.96 As aproximações do pré-equilíbrio e do estado estacionário são duas aproximações diferentes para derivar uma lei de velocidade a partir de um mecanismo proposto. (a) Determine, para o mecanismo seguinte, a lei de velocidade, usando a aproximação do estado estacionário. (b) Sob que condições os dois métodos dão a mesma resposta? (c) Como será a lei de velocidade em altas concentrações de Br^-?

$CH_3OH + H^+ \rightleftharpoons CH_3OH_2^+$ (rápido nas duas direções)

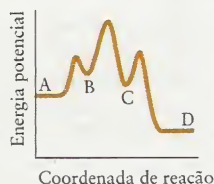
$CH_3OH_2^+ + Br^- \rightarrow CH_3Br + H_2O$ (lento)

13.97 (a) Qual é a reação total para o mecanismo seguinte?

$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$ (equilíbrio rápido)

$HClO + I^- \rightarrow HIO + Cl^-$ (muito lento)

$HIO + OH^- \rightleftharpoons IO^- + H_2O$ (equilíbrio rápido)

(b) Escreva a lei de velocidade decorrente desse mecanismo. (c) Será que a velocidade da reação dependerá do pH da solução? (d) Como ficaria a lei de velocidade se as reações fossem conduzidas em um solvente orgânico?

13.98 O seguinte perfil de reação esquemático descreve a reação A → B. (a) A reação total é exotérmica ou endotérmica? (b) Quantos intermediários existem? Identifique-os. (c) Identifique os complexos ativados e os intermediários de reação. (d) Qual é a etapa determinante da velocidade da reação? (e) Qual é a etapa mais rápida? Explique sua resposta.

Energia potencial
A B C D
Coordenada de reação

13.99 Em 328 K, a pressão total da mistura de reação da decomposição do pentóxido de dinitrogênio em NO_2 e O_2 variou com o tempo, segundo os dados da tabela ao lado. (a) Use os dados para encontrar a velocidade em mols por litro por minuto em cada instante. (b) Determine a ordem da reação e a constante de velocidade k.

Tempo (min)	Pressão(kPa)
0.	27,3
5.	43,7
10.	53,6
15	59,4
20.	63,0
30.	66,3

13.100 A reação de isomerização $CH_3NC(g) \rightarrow CH_3CN(g)$ segue uma cinética de primeira ordem, *velocidade* = $k[CH_3NC]$ na presença de argônio. A energia de ativação da reação é 161 $kJ \cdot mol^{-1}$ e a constante de velocidade é $6{,}6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$, em 500. K. (a) Calcule ΔH_r da reação de isomerização usando entalpias de ligação. Use os dados da Tabela 6.8 e os seguintes: $D(C{-}N) = 305\ kJ \cdot mol^{-1}$, $D(C{=}N) = 615\ kJ \cdot mol^{-1}$, e $D(C{\equiv}N) = 891\ kJ \cdot mol^{-1}$, em que D é a energia de dissociação de ligação. Qual é o isômero mais estável? (b) Calcule a lei de velocidade em 300. K e o tempo (em segundos) necessário para que a concentração de CH_3NC decresça até 75% do valor inicial. (c) Calcule a temperatura na qual a concentração de CH_3NC cairá a 75% do valor inicial em 1,0 h. (d) Para que serve o excesso de argônio? (e) Em baixas concentrações de argônio, a velocidade não é mais de primeira ordem em $[CH_3NC]$. Forneça uma explicação.

Os Elementos: Os Primeiros Quatro Grupos Principais

14

Quais São as Idéias Importantes? As estruturas dos átomos determinam suas propriedades e, em conseqüência, o comportamento dos elementos está relacionado suas posições na Tabela Periódica.

Por Que Precisamos Estudar este Assunto? Veremos, neste capítulo, como os princípios que regem as propriedades dos átomos explicam o comportamento e a organização da matéria. O conhecimento das relações nas famílias dos elementos ajuda a compreender a natureza da matéria e permite projetar novos materiais. Os elementos dos quatro primeiros grupos principais incluem o carbono, o elemento central da vida; o silício e o germânio, usados para criar a inteligência artificial; o cálcio, responsável pela rigidez dos nossos ossos e de nossos dentes e pela resistência do concreto; os metais da era espacial, alumínio e berílio; os metais alcalinos; e o hidrogênio, o combustível das estrelas – e, talvez, a futura fonte de energia na Terra.

O Que Devemos Saber para Entender o Capítulo? As informações deste capítulo estão organizadas segundo os princípios da estrutura dos átomos, especificamente a Tabela Periódica (Capítulo 1). Entretanto, o capítulo utiliza conceitos de todos os capítulos precedentes, porque utiliza esses princípios para explicar as propriedades dos elementos.

O aço foi o principal material de construção do século XIX. Ele abriu caminho para novas tecnologias, especialmente no transporte. O século XXI, porém, exige novos materiais. Para construir naves espaciais, por exemplo, precisamos de materiais suficientemente leves para nos permitir sair da Terra, mas fortes o suficiente para resistir ao estresse da aceleração. Eles devem resistir a temperaturas superiores a 2.000°C, e, ao mesmo tempo, não se tornarem quebradiços no frio extremo do espaço exterior. Para conceber e desenvolver esses materiais, os cientistas precisam ter conhecimento profundo dos elementos e seus compostos.

Neste e nos próximos dois capítulos vamos estudar as propriedades dos elementos e seus compostos em relação a suas posições na Tabela Periódica. Para preparar esta jornada pela Tabela Periódica, recapitularemos inicialmente as tendências das propriedades, discutidas em capítulos anteriores. Começaremos com o elemento hidrogênio, que é único, e, depois, examinaremos os elementos dos grupos principais, trabalhando da esquerda para a direita na Tabela Periódica. Os mesmos princípios se aplicam aos elementos dos blocos *d* e *f*, mas estes elementos têm características particulares (principalmente a grande variedade de estados de oxidação). Por isso, eles são tratados separadamente no Capítulo 16.

Embora nos concentremos nas propriedades periódicas, é necessário também conhecer certos detalhes de alguns elementos específicos, isto é, onde são encontrados na natureza e como são purificados. Além disso, alguns de seus compostos têm propriedades interessantes ou são comercialmente muito importantes. Portanto, além de examinar os elementos no contexto das propriedades periódicas, também apresentaremos algumas de suas propriedades particulares e usos, que um químico bem informado não deve desconhecer. Esses tópicos são comumente chamados de **química descritiva** – a descrição da preparação, das propriedades e das aplicações dos elementos e seus compostos. Em parte, a utilidade e disponibilidade do elemento reflete sua abundância na Terra, em especial na crosta terrestre, na qual pode ser muito diferente de sua abundância cósmica. A Figura 14.1 resume as abundâncias dos elementos em três grupos: o universo como um todo, a crosta terrestre e o corpo humano.

(a) Cósmico

(b) Crosta terrestre

(c) Humano

FIGURA 14.1 Estes gráficos mostram as abundâncias relativas dos principais elementos (a) no universo (as "abundâncias cósmicas"); (b) na crosta terrestre, e (c) no corpo humano.

TENDÊNCIAS PERIÓDICAS

Já sabemos alguma coisa sobre propriedades periódicas. Vimos, no Capítulo 1, que a configuração eletrônica da camada de valência dos membros de cada grupo é análoga, o que lhes dá propriedades características. Entretanto, o elemento à cabeça do grupo, isto é, o elemento mais leve do grupo, tem, freqüentemente, características que o distinguem de seus **congêneres**, os demais elementos do grupo. Nesta seção introdutória, tornaremos a ver as propriedades atômicas que se correlacionam com a posição dos elementos na Tabela Periódica. Depois, investigaremos as propriedades periódicas das ligações e veremos como dois tipos de compostos, hidretos e óxidos, mostram em suas propriedades as conseqüências dessas tendências.

FIGURA 14.2 A tendência geral do raio atômico é decrescer da esquerda para a direita ao longo do período e crescer de cima para baixo no grupo. Este diagrama e os das Figs. 14.3 a 14.5 são representações muito esquemáticas dessas tendências, com a densidade da cor vermelha representando o valor da propriedade. Quanto mais densa a cor, maior o valor.

14.1 Propriedades Atômicas

Os elétrons da camada de valência afetam mais diretamente as propriedades químicas de um elemento e as tendências da carga nuclear efetiva experimentada por esses elétrons são responsáveis pela periodicidade das propriedades. Como vimos na Seção 1.11 e na Fig. 1.40, a carga nuclear efetiva dos elétrons de valência aumenta no período, da esquerda para a direita. A atração entre um elétron de valência e o núcleo diminui de cima para baixo em um grupo porque os elétrons de valência pertencem a camadas sucessivas, que estão cada vez mais afastadas do núcleo e circundam caroços cada vez mais ricos em elétrons. As tendências da carga nuclear efetiva que sofrem os elétrons de valência ajudam a explicar as tendências diagonais de muitas propriedades dos átomos. Os elétrons de valência dos elementos que estão à direita e acima da Tabela Periódica, perto do flúor, sofrem a maior atração pelos núcleos e os que estão à esquerda e abaixo, perto do césio, sofrem a menor atração pelos núcleos.

Todos os elementos de um dos grupos principais têm em comum a configuração de elétrons de valência característica. A configuração eletrônica controla a valência de um elemento (o número de ligações que ele pode formar) e afeta as propriedades químicas e físicas. Cinco propriedades atômicas são as principais responsáveis pelas propriedades características dos elementos: o raio atômico, a energia de ionização, a afinidade eletrônica, a eletronegatividade e a polarizabilidade. Todas essas propriedades se relacionam a tendências da carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons de valência e a sua distância do núcleo.

Os raios atômicos decrescem tipicamente da esquerda para a direita em um período e crescem de cima para baixo em um grupo (Fig. 14.2, veja também a Fig. 1.41). Como a carga do núcleo que afeta os elétrons de valência aumenta no período, os elétrons são mais atraídos pelo núcleo, diminuindo os raios atômicos. De cima para baixo em um grupo, os elétrons de valência se afastam cada vez mais do núcleo, o que aumenta o raio atômico. Os raios iônicos seguem uma tendência periódica semelhante (veja a Fig. 1.43).

As primeiras energias de ionização crescem tipicamente da esquerda para a direita em um período e decrescem de cima para baixo em um grupo (Fig. 14.3, veja também as Figs. 1.45 e 1.46). O aumento da esquerda para a direita no período deve-se ao aumento da carga nuclear efetiva, que "segura" o elétron mais efetivamente. A diminuição da energia de ionização de cima para baixo em um grupo mostra que é mais fácil remover os elétrons de valência de camadas que estão mais afastadas do núcleo e, portanto, protegidas pelo numero maior de elétrons do caroço.

FIGURA 14.3 A tendência geral da energia de ionização é crescer da esquerda para a direita ao longo de um período e decrescer de cima para baixo em um grupo.

As maiores afinidades eletrônicas são encontradas no alto, à direita, da Tabela Periódica (Fig. 1.49, as tendências são mal definidas e não podem ser descritas com simplicidade). A afinidade eletrônica de um elemento é uma medida da energia liberada na formação de um ânion. Os gases nobres estando à parte, os elementos próximos do flúor têm as mais altas afinidades eletrônicas; logo, podemos esperar que eles existam como ânions nos compostos com os elementos de metais. Pela mesma razão, esses elementos têm, comumente, estados de oxidação negativos nos compostos covalentes que formam com outros elementos de ametais. Vemos, de novo, os efeitos do aumento da carga nuclear efetiva. Os elétrons liberam mais energia quando eles se ligam a átomos em que sofrem uma alta carga nuclear efetiva.

As eletronegatividades crescem tipicamente da esquerda para a direita ao longo de um período e decrescem de cima para baixo em um grupo (Fig. 14.4; ver também a Fig. 2.12). Quanto maior for a carga nuclear efetiva e mais próximos os elétrons do núcleo, mais forte a atração pelos elétrons da ligação. A eletronegatividade de um elemento – uma medida da tendência de um átomo de atrair elétrons para si em um composto – é um guia útil na predição do tipo de ligação que o elemento provavelmente formará. Quando a diferença de eletronegatividade de dois elementos é alta, seus átomos formam ligações iônicas entre si. Quando a diferença é pequena, as ligações são covalentes. As eletronegatividades relativas de dois elementos também indicam a provável polaridade de uma ligação covalente. As ligações entre átomos de eletronegatividades semelhantes são tipicamente covalentes e o elemento mais eletronegativo tem a carga parcial negativa.

FIGURA 14.4 A tendência geral da eletronegatividade é crescer da esquerda para a direita ao longo de um período e decrescer de cima para baixo em um grupo.

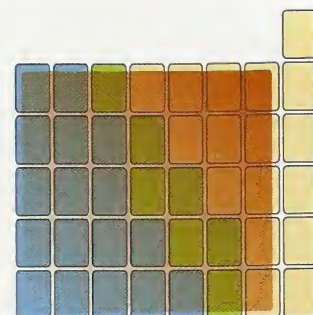
A polarizabilidade decresce tipicamente da esquerda para a direita num período e cresce de cima para baixo em um grupo (Fig. 14.5). A polarizabilidade mede a facilidade com que uma nuvem eletrônica pode ser distorcida. Ela é maior nos átomos mais pesados de um grupo. Os ânions são mais polarizáveis do que seus átomos geradores. Por outro lado, o alto poder polarizante – a capacidade de distorcer a nuvem eletrônica de um átomo ou íon vizinho – é comumente associado a tamanhos pequenos e alta carga positiva. Vimos na Seção 2.14 que um átomo ou íon muito polarizável (como o iodo ou o íon iodeto) em combinação com um átomo ou íon de grande poder polarizante (como o berílio) tem, provavelmente, ligações com forte caráter covalente. Vizinhos diagonais têm polarizabilidade ou poder polarizante semelhantes e, portanto, caráter covalente semelhante nas ligações que formam.

FIGURA 14.5 A tendência geral da polarizabilidade é decrescer da esquerda para a direita ao longo do período e crescer de cima para baixo em um grupo.

Os raios atômicos decrescem da esquerda para a direita em um período e crescem de cima para baixo em um grupo. As energias de ionização crescem ao longo de um período e decrescem de cima para baixo em um grupo. As afinidades eletrônicas e as eletronegatividades são maiores nos elementos próximos do flúor. As polarizabilidades decrescem da esquerda para a direita ao longo de um período e crescem de cima para baixo em um grupo.

14.2 Tendências nas Ligações

Os estados de oxidação típicos de um elemento de um grupo principal são o resultado das tendências das propriedades dos átomos e das variações de energia que acompanham a formação das ligações. É possível predizer a valência de um elemento do Período 2 a partir do número de elétrons da camada de valência e a regra do octeto. Por exemplo, o carbono, com quatro elétrons de valência, forma, em geral, quatro ligações; e o oxigênio, com seis elétrons de valência e precisando mais dois para completar o octeto, forma duas ligações. Os elementos do Período 3 e períodos superiores podem alcançar estados de oxidação mais altos e ter valências maiores. Esses elementos têm acesso a orbitais *d* vazios e podem usá-los para expandir suas camadas de valência, além do usual octeto de elétrons, ou, simplesmente, têm átomos suficientemente grandes para se ligar a um número maior de vizinhos. Os elementos na parte de baixo à esquerda do bloco *p* também têm valência variável. Eles podem apresentar o efeito do par inerte e ter um número de oxidação com duas unidades a menos do que o número de seu grupo sugere (Seção 1.18).

O raio de um átomo ajuda a determinar quantos átomos podem se ligar a ele. Os raios pequenos dos elementos do Período 2, por exemplo, são os grandes responsáveis pelas diferenças entre eles e seus congêneres. Uma das razões pelas quais os átomos pequenos têm, tipicamente, valências baixas é que poucos átomos podem se acomodar ao seu redor. O nitrogênio, por exemplo, nunca forma penta-halogenetos, mas o fósforo forma. Com poucas exceções, somente os elementos do Período 2 formam ligações múltiplas entre si e com outros elementos do mesmo período, porque somente eles são suficientemente pequenos para que seus orbitais *p* atinjam recobrimento π suficiente (Fig. 14.6)

(a) (b)

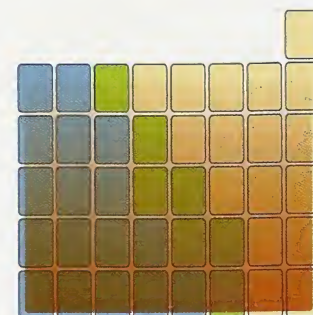
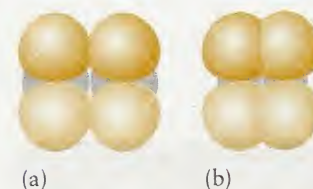



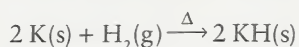
FIGURA 14.6 (a) Os orbitais *p* do Período 3 e dos elementos mais pesados são mantidos separados pelos caroços dos átomos (mostrados em cinza) e têm pouca superposição uns sobre os outros. (b) Em contraste, os átomos dos elementos do Período 2 são pequenos e podem superpor-se efetivamente uns sobre os outros e sobre os elementos dos períodos posteriores.

Com a exceção dos gases nobres, os átomos também formam ligações entre si no estado elementar puro. Os elementos com baixa energia de ionização tendem a formar ligações metálicas. Já os elementos com altas energias de ionização são tipicamente moleculares e formam ligações covalentes. Os halogênios, o hidrogênio, o nitrogênio e o oxigênio formam moléculas diatômicas. O enxofre forma anéis de oito átomos e, o fósforo, forma moléculas P_4, tetraédricas, ou cadeias longas de átomos P. Os elementos da banda diagonal dos metalóides, ou próximos dela, que têm energias de ionização intermediárias e três, quatro ou cinco elétrons de valência, têm estruturas em rede, nas quais cada átomo está ligado a três ou mais outros átomos. O silício, por exemplo, forma estruturas em rede, tipo diamante.

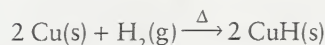
A tendências periódicas dos elementos do grupo principal tornam-se visíveis quando comparamos os compostos binários que eles formam com elementos específicos. Todos os elementos do grupo principal, com exceção dos gases nobres e possivelmente o índio e o tálio, formam compostos binários com o hidrogênio; assim, a comparação entre esses **hidretos** permite verificar as tendências periódicas (Seção 14.4). As fórmulas dos hidretos dos elementos do grupo principal relacionam-se diretamente com o número do grupo e mostram as valências típicas dos elementos (Fig. 14.7). Por exemplo, o carbono (Grupo 14/IV) forma CH_4, o nitrogênio (Grupo 15/V) forma NH_3, o oxigênio (Grupo 16/VI) forma H_2O, e o flúor (Grupo 17/VII) forma HF.

Muitos desses compostos binários têm hidrogênio no estado de oxidação +1, de forma que o nome *hidreto* não é realmente apropriado. Entretanto, esse é o termo convencional.

A natureza de um hidreto binário relaciona-se com as características do elemento ligado ao hidrogênio (Fig. 14.8). Os elementos metálicos, muito eletropositivos, formam compostos iônicos com o hidrogênio, nos quais este último está na forma de íon hidreto, H^-. Esses compostos iônicos são chamados de *hidretos salinos* (ou hidretos do tipo sal). Eles se compõem de todos os membros do bloco *s*, com exceção do berílio, e são formados pelo aquecimento do metal em atmosfera de hidrogênio:

$$2\,K(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,KH(s)$$

Os hidretos salinos são brancos, sólidos de alto ponto de fusão, com estruturas cristalinas semelhantes às dos halogenetos correspondentes. Os hidretos dos metais alcalinos, por exemplo, têm a estrutura do sal-gema (Fig. 5.34).

Os *hidretos metálicos* são pretos e pulverulentos. São sólidos condutores elétricos, formados pelo aquecimento em hidrogênio de alguns dos metais do bloco *d* (Fig. 14.9):

$$2\,Cu(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,CuH(s)$$

Como os hidretos metálicos liberam hidrogênio (na forma de gás H_2) ao serem aquecidos ou tratados com ácido, eles estão sendo testados para o armazenamento e transporte de hidrogênio. Os hidretos salinos e metálicos têm altas densidades de entalpia, desejáveis em um combustível portátil.

Os ametais formam *hidretos moleculares* covalentes, formados por moléculas discretas. Esses compostos são voláteis e muitos são ácidos de Brønsted. Grande parte deles são gases; por exemplo, a amônia, os halogenetos de hidrogênio (HF, HCl, HBr, HI) e os hidrocarbonetos leves, como o metano, o etano, o eteno e o etino. Os compostos líquidos incluem a água e muitos hidrocarbonetos, como o octano e o benzeno.

Todos os elementos do grupo principal, exceto os gases nobres, também reagem com o oxigênio. Como os hidretos, os óxidos também revelam as tendências periódicas dos elementos.

1 2 13/III 14/IV 15/V 16/VI 17/VII 18/VIII

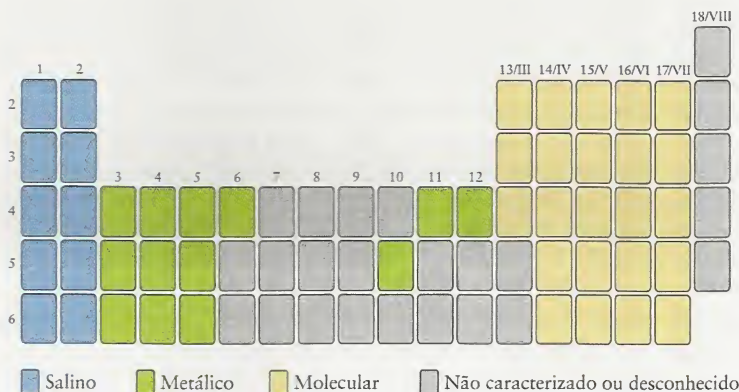
FIGURA 14.7 As fórmulas químicas dos hidretos dos elementos do grupo principal mostram as valências típicas de cada grupo. A fórmula do mais simples hidreto de boro, o borano, mostra que ele é um dímero com fórmula empírica BH_3.

FIGURA 14.9 Em um hidreto metálico, os átomos pequenos de hidrogênio (as esferas pequenas) ocupam buracos – chamados de interstícios – entre os átomos maiores de metal (as esferas grandes).

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13/III 14/IV 15/V 16/VI 17/VII 18/VIII

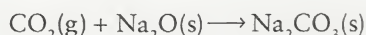
2 3 4 5 6

Salino Metálico Molecular Não caracterizado ou desconhecido

FIGURA 14.8 Diferentes classes dos compostos binários de hidrogênio e sua distribuição na Tabela Periódica.

Por exemplo, podemos usar suas propriedades para classificar os elementos como metais e ametais: os óxidos dos metais do grupo principal são básicos, e os óxidos dos ametais são ácidos (veja a Seção 10.3). A tendência no tipo de ligação vai dos óxidos iônicos solúveis, à esquerda da Tabela Periódica, aos óxidos insolúveis e de alto ponto de fusão à esquerda, no bloco *p*, e aos óxidos moleculares de baixo ponto de fusão e, muitas vezes, gasosos, à direita.

Os elementos de metais com pequenas energias de ionização formam, comumente, óxidos iônicos. Como destacado na Seção 10.1, o íon óxido é uma base forte; logo, os óxidos da maior parte desses metais formam soluções básicas em água. O magnésio é uma exceção, porque seu óxido, MgO, é insolúvel em água. Entretanto, mesmo esse óxido reage com ácidos e é considerado básico. Os elementos com energias de ionização intermediárias, como o berílio, o boro, o alumínio e os metalóides, formam óxidos anfotéricos. Esses óxidos não reagem com a água, mas dissolvem-se em soluções ácidas e em soluções básicas. A acidez das soluções dos óxidos de metais *d* varia com o estado de oxidação do metal (veja a Seção 16.2).

Muitos óxidos de ametais são compostos moleculares gasosos, como CO_2, NO e SO_3. A maior parte pode agir como ácido de Lewis, porque os átomos de oxigênio eletronegativos retiram elétrons do átomo central, habilitando-os a agir como aceitadores de um par de elétrons. Por exemplo, o dióxido de carbono pode reagir com óxidos de metais porque o íon óxido do óxido de metal é uma base de Lewis forte:

$$CO_2(g) + Na_2O(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s)$$

Muitos óxidos de ametais formam soluções ácidas em água e por isso são chamados **anidridos de ácidos.** Os ácidos comuns de laboratório, HNO_3 e H_2SO_4, por exemplo, derivam-se dos anidridos N_2O_5 e SO_3, respectivamente. Mesmo os óxidos que não reagem com água podem ser considerados "formalmente" anidridos de ácidos. Um **anidrido formal** de um ácido é a molécula obtida pela retirada dos elementos da água (H, H e O) da fórmula molecular do ácido. O monóxido de carbono, por exemplo, é o anidrido formal do ácido fórmico, HCOOH, embora o CO não reaja com água fria para formar o ácido.

Os óxidos dos metalóides e de alguns dos elementos menos eletropositivos são anfotéricos (reagem com ácidos e bases). O óxido de alumínio, por exemplo, reage com ácidos e com álcalis (soluções de bases fortes em água). Os óxidos mostram uma forte relação diagonal entre berílio e alumínio, porque o óxido de berílio também é anfotérico.

TESTE 14.1A Um elemento ("E") do período 4 forma um hidreto molecular de fórmula HE. Identifique o elemento.

[*Resposta*: Bromo]

TESTE 14.1B Um elemento ("E") do período 3 forma um óxido anfotérico de fórmula E_2O_3. Identifique o elemento.

A valência e o estado de oxidação estão diretamente relacionados à configuração eletrônica da camada de valência do grupo. Hidretos binários são classificados como salinos, metálicos ou moleculares. Os óxidos dos metais tendem a ser iônicos e a formar soluções básicas em água. Os óxidos dos ametais são moleculares e são os anidridos de ácidos.

HIDROGÊNIO

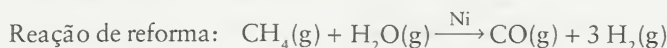
O hidrogênio tem os átomos mais simples de todos, porque, em sua maior parte, eles são formados por duas partículas subatômicas, um próton e um elétron. Embora o hidrogênio tenha a mesma configuração eletrônica de valência dos elementos do Grupo 1, ns^1, e forme íons +1, ele tem pouca semelhança com os metais alcalinos. O hidrogênio é um ametal que se assemelha aos halogênios: ele só precisa um elétron para completar sua configuração de elétrons de valência, pode formar íons −1 e existe como molécula diatômica, H_2. Entretanto, as propriedades químicas do hidrogênio são muito diferentes daquelas dos halogênios. Como ele não pode ser claramente identificado com nenhum grupo de elementos, não vamos associá-lo a grupo algum.

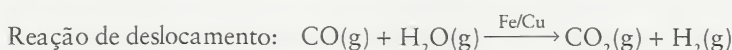
14.3 Elemento Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante. Cerca de 89% de todos os átomos do universo são hidrogênio (veja a Fig. 14.1). Esses átomos formaram-se nos primeiros segundos, depois do Big

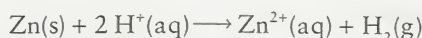
Bang, o evento que marcou o início do universo. Entretanto, existe muito pouco hidrogênio livre na Terra, porque as moléculas de H_2 são muito leves e movem-se com velocidades médias tão altas que tendem a escapar da gravidade do nosso planeta. São necessários átomos mais pesados para ancorar os átomos de hidrogênio ao planeta na forma de compostos. A maior parte do hidrogênio da Terra está em forma de água, nos oceanos ou presa no interior de minerais e argilas. Hidrogênio é também encontrado juntamente com os hidrocarbonetos que formam os **combustíveis fósseis**: carvão, petróleo e gás natural.

A maior parte do hidrogênio comercial é obtida como um subproduto do refino do petróleo, em uma seqüência de duas reações catalisadas. A primeira é a *reação de reforma catalítica*, na qual um hidrocarboneto e vapor são convertidos em monóxido de carbono e hidrogênio sobre um catalisador de níquel:

$$\text{Reação de reforma:}\quad CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{Ni} CO(g) + 3\,H_2(g)$$

A mistura de produtos, chamada de *gás de síntese*, é o ponto de partida da produção de muitos outros compostos, inclusive o metanol. A reação de reforma é seguida pela *reação de deslocamento*, em que o monóxido de carbono do gás de síntese reage com água:

$$\text{Reação de deslocamento:}\quad CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow{Fe/Cu} CO_2(g) + H_2(g)$$

O hidrogênio é preparado no laboratório pela redução dos íons hidrogênio de um ácido forte (como o ácido clorídrico) por metais com potencial padrão negativo, como o zinco:

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

FIGURA 14.10 Os dois cilindros graduados contêm a mesma massa de líquido. O líquido à esquerda é água e o da direita é hidrogênio líquido, que tem um décimo da densidade da água.

O hidrogênio é um gás insípido, incolor e inodoro (Tabela 14.1). Como as moléculas de H_2 são apolares, elas só podem interagir por forças de London muito fracas. Em conseqüência, o hidrogênio só se condensa a líquido quando resfriado em temperaturas muito baixas (20 K). Uma propriedade muito curiosa do hidrogênio líquido é sua densidade muito baixa ($0{,}070\ g\cdot cm^{-3}$), menos de um décimo da densidade da água (Fig. 14.10). Essa densidade baixa torna o hidrogênio um combustível muito leve. O gás hidrogênio tem a entalpia específica mais alta de todos os combustíveis conhecidos (a maior entalpia de combustão por grama) e por isso o hidrogênio é usado juntamente com o oxigênio líquido como combustível dos motores principais do ônibus espacial.

O hidrogênio é um forte candidato a ser o principal combustível do futuro. Ele é abundante em compostos na Terra e queima sem poluir o ar ou contribuir significativamente para o efeito estufa (veja o Quadro 14.2), porque o único produto da combustão é a água. O petróleo, o carvão e o gás natural estão se tornando cada vez mais raros, mas existe água suficiente nos oceanos para gerar todo o hidrogênio combustível que poderemos necessitar. O hidrogênio é extraído da água por eletrólise, mas esse processo só é economicamente viável onde a eletricidade é barata. Os químicos estão buscando, atualmente, meios de usar a energia solar para obter a *reação de decomposição da água*, a decomposição fotoquímica da água em seus elementos:

Em Los Angeles, na Califórnia, Estados Unidos, são tantos os veículos que utilizam células com hidrogênio como combustível (veja o Quadro 12.1) que foram abertos postos de abastecimento .

$$\text{Decomposição da água:}\quad 2\,H_2O(l) \xrightarrow{luz} 2\,H_2(g) + O_2(g) \quad \Delta G_r^\circ = +474\ kJ\cdot mol^{-1}$$

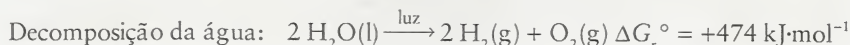



TABELA 14.1 Propriedades Físicas do Hidrogênio

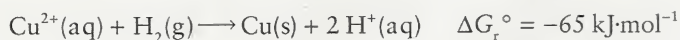
Configuração de valência: $1s^{-1}$
*Forma normal**: gás incolor e inodoro

Z	Nome	Símbolo	Massa molar ($g\cdot mol^{-1}$)	Abundância (%)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g\cdot L^{-1}$)†
1	hidrogênio	H	1,008	99,98	−259 (14 K)	−253 (20 K)	0,089
1	deutério	^2H ou D	2,014	0,02	−254 (19 K)	−249 (24 K)	0,18
1	trítio	^3H ou T	3,016	radiativo	−252 (21 K)	−248 (25 K)	0,27

**Forma normal* significa estado e aparência do elemento 25°C e 1 atm.
†A densidade refere-se às mesmas condições.

Cada ano, cerca da metade dos 3×10^8 kg de hidrogênio usados na indústria é convertida em amônia pelo processo de Haber (Seção 9.12). Através das reações da amônia, o hidrogênio encontra seu caminho para numerosos outros compostos de nitrogênio importantes, como a hidrazina e a amida de sódio. Essa história é contada na Seção 15.2.

Cerca de um terço do hidrogênio fabricado é usado em mineração, na **extração hidrometalúrgica** do cobre e de outros metais, a extração dos metais de seu minério pela redução em água:

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(aq) \qquad \Delta G_r° = -65\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Nesse processo, os minérios de óxido de cobre(II) e sulfeto de cobre(II) são dissolvidos em ácido sulfúrico e o hidrogênio é, então, borbulhado na solução. A redução é termodinamicamente favorável, porque o potencial padrão do par Cu^{2+}/Cu é positivo ($E° = +\,0{,}34$ V). Os metais com potencial padrão negativo, como o zinco ($E° = -0{,}76$ V) e o níquel ($E° = -0{,}23$ V), não podem ser extraídos pela redução com hidrogênio.

O hidrogênio é produzido como subproduto do refino de combustíveis fósseis e pela eletrólise da água. Ele tem baixa densidade e forças intermoleculares fracas. O hidrogênio é um bom agente redutor para espécies com potencial padrão positivo.

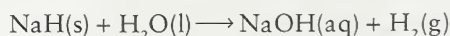
14.4 Compostos de Hidrogênio

O hidrogênio é incomum, porque pode formar um cátion (H^+) e um ânion (H^-). Além disso, sua eletronegatividade intermediária (2,2) permite que ele forme ligações covalentes com todos os elementos, exceto os metais. Os hidretos foram apresentados na Seção 14.2. Como o hidrogênio forma compostos com tantos elementos (Tabela 14.2), ele estará presente em muitos outros compostos que encontraremos ao estudarmos outros elementos.

Cl^- (181 pm)
H^- (154 pm)
F^- (133 pm)
Na^+ (102 pm)

1

O íon hidreto é volumoso, com raio de 154 pm (1), intermediário entre os íons fluoreto e cloreto. O raio grande do íon faz com que ele seja muito polarizável e contribua para o caráter covalente em suas ligações com cátions. Entretanto, a carga positiva unitária do núcleo do átomo de hidrogênio é insuficiente para controlar os dois elétrons no íon H^- que, por isso, são facilmente perdidos. A pequena energia necessária para que o íon hidreto perca um elétron torna os hidretos iônicos redutores muito poderosos e $E°$ $H_2/H^- = -2{,}25$ V. Esse valor é semelhante ao potencial padrão do par Na^+/Na ($E° = -2{,}71$ V), e, como o metal sódio, os íons hidreto reduzem a água ao entrar em contato:

$$NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$$

Como essa reação produz hidrogênio, os hidretos salinos são fontes transportáveis de hidrogênio em potencial.

Compostos com uma ligação entre hidrogênio e nitrogênio, oxigênio e flúor – elementos com átomos pequenos e muito eletronegativos – participam das forças intermoleculares, muito fortes, conhecidas como *ligações hidrogênio* (Seção 5.5). Uma ligação hidrogênio tem cerca de 5% da energia de uma ligação covalente entre os mesmos tipos de átomos. Por exemplo, a entalpia da ligação H—O é 463 $kJ\cdot mol^{-1}$, enquanto que a entalpia da ligação hidrogênio O···H—O é cerca de 20 $kJ\cdot mol^{-1}$. Podemos visualizar mais simplesmente a ligação hidrogênio como sendo uma interação coulombiana entre a carga parcial positiva de um átomo de hidrogênio e a carga parcial negativa do outro átomo, como em $O^{\delta-}\cdots{}^{\delta+}H—O$. Uma visão

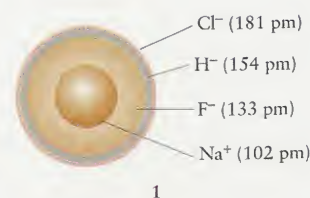



TABELA 14.2 Propriedades Químicas do Hidrogênio

Reagente	Reação com o hidrogênio
Metais do Grupo 1 (M)	$2\,M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,MH(s)$
Metais do Grupo 2 (M, não Be ou Mg)	$M(s) + H_2(g) \longrightarrow MH_2(s)$
alguns metais do bloco *d* (M)	$2\,M(s) + x\,H_2(g) \longrightarrow 2\,MH_x(s)$
oxigênio	$O_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$
nitrogênio	$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$
halogênio (X_2)	$X_2(g,l,s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,HX(g)$

mais sofisticada pode ser expressa em termos de orbitais moleculares. Se supusermos que cada um dos átomos H e O de uma ligação O···H—O contribui com um orbital atômico, então, com esses três orbitais atômicos poderemos construir três orbitais moleculares: um terá caráter fortemente ligante; outro, caráter fortemente não-ligante; e, o terceiro, caráter fortemente antiligante (Fig. 14.11). Existem quatro elétrons para acomodar: dois da ligação original H—O e dois do par isolado do outro átomo de oxigênio. Esses quatro elétrons ocupam os orbitais ligante e não-ligante, mas deixam o orbital antiligante vazio. Como resultado, dependendo dos valores precisos das energias, pode existir um certo caráter ligante na combinação, o que é observado nas combinações de átomos que formam as ligações hidrogênio.

FIGURA 14.11 Esquema de níveis de energia dos orbitais moleculares de uma ligação hidrogênio entre dois átomos de oxigênio. Cada átomo de oxigênio fornece um orbital atômico e, juntamente com o orbital 1*s* do H, eles formam três orbitais moleculares. Somente os orbitais ligante e não-ligante são ocupados pelos quatro elétrons (dois da ligação O—H e dois do par isolado do átomo O).

TESTE 14.2A Que compostos binários comuns de hidrogênio são redutores fortes?

[*Resposta*: Os hidretos salinos (iônicos)]

TESTE 14.2B Cite algumas propriedades do hidrogênio que impedem sua classificação como elemento do Grupo 1.

O íon hidreto tem um raio grande e é muito polarizável. Os hidretos são poderosos agentes redutores. O hidrogênio pode formar ligações hidrogênio com os pares de elétrons isolados de elementos muito eletronegativos.

GRUPO 1: METAIS ALCALINOS

Os membros do Grupo 1 são chamados de *metais alcalinos*. Uma das características marcantes do grupo é a semelhança das propriedades químicas dos seus elementos. Não obstante, existem diferenças, e a sutileza de algumas dessas diferenças é a base da propriedade mais sutil da matéria: a consciência. Nosso pensamento, que se baseia na transmissão de sinais pelos neurônios, é produzido pela ação combinada de íons sódio e potássio e sua migração cuidadosamente regulada através das membranas. Dessa forma, até para aprender sobre o sódio e o potássio precisamos usá-los em nosso cérebro.

Como na discussão sobre o hidrogênio, examinaremos, nesta seção, as propriedades dos metais alcalinos no contexto da Tabela Periódica e focalizaremos aplicações importantes dos elementos e alguns compostos selecionados. A configuração dos elétrons de valência dos metais alcalinos é ns^1, em que n é o número do período. Suas propriedades físicas e químicas são dominadas pela facilidade com que o elétron de valência pode ser removido (Tabela 14.3).

14.5 Elementos do Grupo 1

Dentre todos os metais, os metais alcalinos são os mais violentamente reativos. Eles são oxidados muito facilmente; logo, não são encontrados no estado livre na natureza e não podem ser extraídos de seus compostos por agentes redutores comuns. Os metais puros são obtidos pela eletrólise dos sais fundidos, como no processo eletrolítico de Downs (Seção 12.13) ou, no caso do potássio, pela exposição de cloreto de potássio fundido ao vapor de sódio:

$$KCl(l) + Na(g) \xrightarrow{750°C} NaCl(s) + K(g)$$

TABELA 14.3 Elementos do Grupo 1: Metais Alcalinos

Configuração de valência: ns^1

*Forma normal**: metais leves e cinza-prateados

Z	Nome	Símbolo	Massa molar ($g·mol^{-1}$)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g·cm^{-3}$)
3	lítio	Li	6,94	181	1347	0,53
11	sódio	Na	22,99	98	883	0,97
19	potássio	K	39,10	64	774	0,86
37	rubídio	Rb	85,47	39	688	1,53
55	césio	Cs	132,91	28	678	1,87
87	frâncio	Fr	(223)	27	677	—

**Forma normal* significa o estado e a aparência do elemento, em 25°C e 1 atm.

Embora a constante de equilíbrio dessa reação não seja particularmente favorável, a reação ocorre para a direita, porque o potássio é mais volátil do que o sódio: o vapor de potássio é retirado pelo calor e condensado em um coletor resfriado.

Todos os elementos do Grupo 1 são metais leves de cor cinza prateada (Fig. 14.12). Como sua camada de valência só tem um elétron, a ligação no metal puro é fraca, levando a pontos de fusão, pontos de ebulição e densidades baixos. Essas propriedades aumentam de cima para baixo no grupo, à medida que o tamanho do átomo aumenta. Por exemplo, os pontos de fusão dos metais alcalinos diminuem de cima para baixo no grupo (Figura 14.13). O césio, que funde-se a 28°C, é líquido em um dia quente. O lítio é o metal alcalino mais duro, mas mesmo assim é mais macio do que o chumbo. O frâncio é intensamente radioativo e pouco se conhece sobre as propriedades desse elemento muito raro.

O metal lítio tinha poucas aplicações até a II Guerra Mundial, quando as armas termonucleares foram desenvolvidas (veja a Seção 17.10). Essa aplicação teve um efeito sobre a massa molar do lítio. Como só o lítio-6 podia ser usado nessas armas, a proporção de lítio-7 e, em conseqüência, a massa molar do lítio disponível no comérico aumentou. Uma aplicação crescente do lítio é nas baterias recarregáveis de íon lítio. Como o lítio tem o potencial padrão mais negativo de todos os elementos, ele pode produzir um alto potencial quando usado em células galvânicas. Além disso, como tem densidade muito pequena, as baterias de íon lítio são leves.

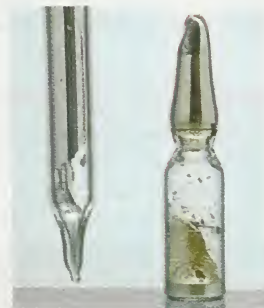
Os metais alcalinos fundem-se em baixas temperaturas. Eles são os metais mais reativos.

(a) (b) (c) (d)

FIGURA 14.12 Metais alcalinos do Grupo 1: (a) lítio; (b) sódio; (c) potássio; (d) rubídio e césio. O frâncio nunca foi isolado em quantidades visíveis. Os primeiros três elementos sofrem corrosão rápida quando expostos ao ar úmido. O rubídio e o césio são ainda mais reativos e devem ser armazenados (e fotografados) em recipientes selados, sem ar.

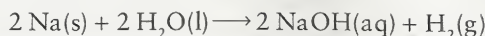
FIGURA 14.13 Os pontos de fusão dos metais alcalinos decrescem de cima para baixo no grupo. Os valores numéricos mostrados aqui são graus Celsius.

14.6 Propriedades Químicas dos Metais Alcalinos

As energias da primeira ionização dos metais alcalinos são pequenas e, assim, eles existem em seus compostos como cátions de carga unitária, como o Na^+. Em sua maior parte, seus compostos são iônicos. As baixas energias de ionização tornam os metais do Grupo 1 excelentes agentes redutores. Esse poder de redução é usado comercialmente na extração de alguns metais que, de outra forma, seriam difíceis de obter. O metal sódio fundido, por exemplo, é usado na produção de zircônio e titânio a partir de seus cloretos:

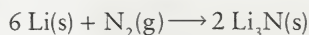
$$TiCl_4(g) + 4\,Na(l) \longrightarrow 4\,NaCl(s) + Ti(s)$$

Os potenciais padrão dos metais alcalinos são todos negativos, mas E° não varia uniformemente de cima para baixo no grupo como a energia de ionização, porque a energia de rede do sólido e a energia de hidratação dos íons contribuem para E°. Efeitos de entropia também contribuem. Entretanto, como os potenciais padrão são tão fortemente negativos, os metais alcalinos são redutores fortes e podem reagir com a água:

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$$

O vigor dessa reação cresce uniformemente de cima para baixo no grupo (Fig. 14.14). A reação da água com o potássio é suficientemente forte para inflamar o hidrogênio e é perigosamente explosiva no caso do rubídio e do césio. O rubídio e o césio são mais densos do que a água, logo, eles afundam e reagem abaixo da superfície. O gás hidrogênio que se forma rapidamente forma uma onda de choque que pode quebrar a vasilha. O lítio é o menos ativo dos metais do Grupo 1 na reação com a água, mas o lítio fundido é um dos metais mais ativos conhecidos. Isso significa que o lítio sólido reage mais lentamente com a água do que os outros metais alcalinos, principalmente devido à maior energia de ligação de seus átomos.

Os metais alcalinos também perdem os elétrons de valência quando dissolvidos em amônia líquida, mas o resultado é diferente. Os elétrons ocupam cavidades formadas por grupos de moléculas de NH_3 e dão *soluções metal-amônia,* cor de tinta azul (Fig. 14.15). Essas soluções de elétrons solvatados (e cátions do metal) são muitas vezes usadas para reduzir compostos orgânicos. Quando a concentração do metal aumenta, a cor azul dá lugar ao bronze metálico e as soluções começam a conduzir eletricidade como os metais líquidos.

Todos os metais alcalinos reagem diretamente com quase todos os ametais, exceto os gases nobres. Entretanto, somente o lítio reage com o nitrogênio, que se reduz ao íon nitreto:

$$6\,Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2\,Li_3N(s)$$

O principal produto da reação dos metais alcalinos com o oxigênio varia sistematicamente de cima para baixo no grupo (Fig. 14.16). Os compostos iônicos formados por cátions e ânions de raios semelhantes são, normalmente, mais estáveis do que os formados por íons de raios acentuadamente diferentes. Isso acontece neste caso. O lítio forma principalmente o óxido, Li_2O. O sódio, que é um cátion grande, forma predominantemente um peróxido amarelo pálido, Na_2O_2. O potássio, que é um cátion ainda maior, forma principalmente o superóxido, KO_2 (veja a Fig. 4.16), que contém o íon superóxido, O_2^-. Grande parte do potássio produzido é usado para fabricar o superóxido de potássio.

Os metais alcalinos são normalmente encontrados como cátions de carga unitária. Eles reagem com água com vigor crescente de cima para baixo no grupo. Os cátions tendem a formar seus compostos mais estáveis com ânions de tamanho semelhante.

14.7 Compostos de Lítio, Sódio e Potássio

O lítio é típico de um elemento que é cabeça de seu grupo, no sentido de que ele é significativamente diferente dos outros elementos do Grupo 1. As diferenças vêm, em parte, do pequeno tamanho do cátion Li^+, que lhe dá um forte poder polarizante e, conseqüentemente, tendência a formar ligações com alto caráter covalente. Outra conseqüência do pequeno tamanho do íon Li^+ é a forte interação íon-dipolo, que faz com que muitos sais de lítio sejam hidratados em água. O lítio tem relação diagonal com o magnésio e é encontrado em minerais de magnésio, nos quais substitui o íon magnésio.

FIGURA 14.15 O sódio dissolve em amônia líquida para formar a solução azul intenso, quase preta, que está na parte inferior do tubo. Em concentrações elevadas, a solução de metal-amônia toma a cor bronze, como na parte superior do tubo.

FIGURA 14.14 Os metais alcalinos reagem com água para produzir o gás hidrogênio e uma solução de hidróxido do metal alcalino. (a) O lítio reage lentamente. (b) O sódio reage tão vigorosamente que o calor liberado funde o metal que ainda não reagiu. (c) O potássio reage ainda mais vigorosamente e produz tanto calor que o hidrogênio formado se inflama.

(a) (b) (c)

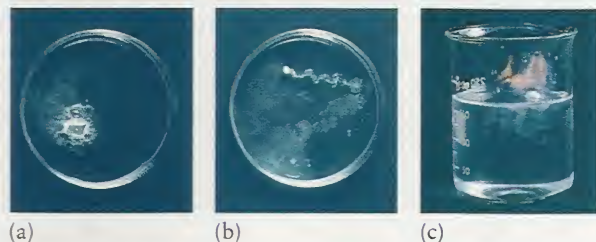



FIGURA 14.16 Embora os metais alcalinos formem uma mistura de produtos ao reagir com o oxigênio, o lítio dá principalmente o óxido (à esquerda); o sódio, o peróxido amarelo muito pálido (no centro); e, o potássio, o superóxido amarelo (à direita).

Os compostos de lítio são usados em cerâmicas, em lubrificantes e na medicina. Pequenas doses diárias de carbonato de lítio são um tratamento efetivo da desordem bipolar (maníaco-depressiva), mas os cientistas continuam sem entender completamente o porquê. Os sabões de lítio – os sais de lítio de ácidos carboxílicos de cadeia longa – são usados como espessantes em graxas lubrificantes para aplicações em altas temperaturas, porque eles têm pontos de fusão mais altos do que os sabões mais convencionais de sódio e potássio.

Dois fatores que tornam importantes os compostos de sódio são seu baixo preço e alta solubilidade em água. O cloreto de sódio é facilmente minerado como sal-gema, um depósito de cloreto de sódio resultante da evaporação de antigos oceanos e pode ser, também, obtido a partir da evaporação da salmoura (água salgada) retirada dos oceanos e lagos salgados atuais (Fig. 14.17). O cloreto de sódio é usado em grande quantidade na produção eletrolítica do cloro e do hidróxido de sódio a partir da salmoura.

O hidróxido de sódio, NaOH, é um sólido branco, gorduroso, mole e corrosivo, vendido comercialmente na forma de sóda cáustica. É um insumo químico importante, porque é uma matéria-prima barata para a produção de outros sais de sódio. A quantidade de eletricidade usada na eletrólise da salmoura na produção de NaOH no processo cloro-álcali (Seção 12.13) só é inferior à usada na extração do alumínio de seus minerais. O processo produz cloro e hidrogênio, além do hidróxido de sódio (Fig. 14.18). A equação iônica simplificada da reação é

$$2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{eletrólise}} Cl_2(g) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$$

O hidrogenocarbonato de sódio, $NaHCO_3$ (bicarbonato de sódio), é comumente chamado de *bicarbonato de soda* ou *soda de padeiro*. O crescimento da massa crua de pães produzido pela

FIGURA 14.17 Tanque de evaporação. A cor azul deve-se ao corante adicionado à salmoura para aumentar a absorção de calor e a velocidade de evaporação.

FIGURA 14.18 Uma célula de diafragma para a produção eletrolítica de hidróxido de sódio a partir de salmoura (solução de cloreto de sódio em água). O diafragma (cor dourada) impede que o cloro produzido nos anodos de titânio se misture com o hidrogênio e o hidróxido de sódio formados no catodo de aço. O líquido (licor da célula) é retirado e a água parcialmente evapora-se. O cloreto de sódio não convertido cristaliza, deixando o hidróxido de sódio no licor da célula.

ação do bicarbonato de sódio depende da reação entre um ácido fraco, HA, e os íons hidrogenocarbonato:

$$HCO_3^-(aq) + HA(aq) \longrightarrow A^-(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

O desprendimento do gás faz crescer a massa crua. Os ácidos fracos são fornecidos pela receita, geralmente sob a forma de ácido láctico do soro do leite ou da manteiga, de ácido cítrico do suco de limão ou de ácido acético do vinagre. O *fermento em pó* contém um ácido fraco sólido, além do hidrogenocarbonato, e o dióxido de carbono é liberado pela adição de água.

O carbonato de sódio deca-hidratado, $Na_2CO_3{\cdot}10H_2O$, já foi muito usado como *soda de limpeza*. Ele ainda é, às vezes, adicionado à água para precipitar os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} como carbonato

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

e para fornecer um meio alcalino que ajuda a remover graxa de tecidos. O carbonato de sódio anidro, ou *cinza de soda*, é usado em grandes quantidades na indústria do vidro como fonte de óxido de sódio, no qual ele se decompõe quando aquecido (Seção 14.21).

Os compostos de potássio são muito semelhantes aos compostos de sódio. As principais fontes minerais de potássio são a *carnalita*, $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$ e a *silvita*, KCl, que é adicionada diretamente a alguns fertilizantes como fonte de potássio essencial. Os compostos de potássio são geralmente mais caros do que os compostos de sódio correspondentes, mas em muitas aplicações suas vantagens superam o preço. O nitrato de potássio, KNO_3, libera oxigênio quando aquecido, na reação

$$2\,KNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,KNO_2(s) + O_2(g)$$

e é usado para facilitar a ignição dos fósforos. Ele é menos higroscópico (absorvente de água) do que o composto de sódio correspondente, porque o cátion K^+ é maior e menos fortemente hidratado pelas moléculas H_2O.

TESTE 14.3A Use a Tabela 12.1 para determinar a diferença de potencial mínima que deve ser aplicada em condições padrão para efetuar o processo cloro-álcali.

[*Resposta*: 2,19 V]

TESTE 14.3B Como o KO_2, o superóxido de césio, CsO_2, pode ser usado para remover o CO_2 exalado e gerar oxigênio a partir da água. Explique por que o uso de KO_2 é preferido nas espaçonaves.

O lítio lembra o magnésio e seus compostos têm caráter covalente. Os compostos de sódio são solúveis em água, são abundantes e baratos. Os compostos de potássio são geralmente menos higroscópicos do que os compostos de sódio.

GRUPO 2: METAIS ALCALINO-TERROSOS

O cálcio, o estrôncio e o bário são chamados de *metais alcalino-terrosos*, porque sua terras – o nome antigo dos óxidos – são básicas (alcalinas). O nome metais alcalino-terrosos é freqüentemente estendido aos demais membros do Grupo 2 (Tabela 14.4).

TABELA 14.4 Elementos do Grupo 2

Configuração de valência: ns^2
*Forma normal**: metais moles e cinza-prateados

Z	Nome	Símbolo	Massa molar ($g{\cdot}mol^{-1}$)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g{\cdot}cm^{-3}$)
4	berílio	Be	9,01	1285	2470	1,85
12	magnésio	Mg	24,31	650	1100	1,74
20	cálcio	Ca	40,08	840	1490	1,53
38	estrôncio	Sr	87,62	770	1380	2,58
56	bário	Ba	137,33	710	1640	3,59
88	rádio	Ra	(226)	700	1500	5,00

**Forma normal* significa o estado e a aparência do elemento, em 25°C e 1 atm.

O magnésio e o cálcio são, de longe, os membros mais importantes do grupo. O magnésio está, na verdade, na porta de entrada da vida: ele existe nas moléculas de clorofila e, portanto, permite a realização da fotossíntese. O cálcio é o elemento da rigidez e da construção: é o cátion dos ossos do nosso esqueleto, das conchas dos moluscos, e do concreto, da argamassa e da pedra calcária de nossas construções.

14.8 Elementos do Grupo 2

A configuração dos elétrons de valência dos átomos dos elementos do Grupo 2 é ns^2. A segunda energia de ionização é baixa o suficiente para ser recuperada da entalpia de rede (Fig. 14.19). Por isso, os elementos do Grupo 2 ocorrem com número de oxidação +2, na forma do cátion M^{2+}, em todos os compostos. Excetuando-se a tendência para o caráter de ametal do berílio, todos os elementos têm as características químicas de metais, como a formação de óxidos básicos e hidróxidos.

Todos os elementos do Grupo 2 são muito reativos e não são encontrados livres na natureza (Fig. 14.20). Eles são, geralmente, encontrados como cátions de carga dupla em compostos. O elemento berílio ocorre principalmente como *berilo*, $3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$, algumas vezes em cristais tão grandes que pesam algumas toneladas. A pedra preciosa *esmeralda* é uma forma do berilo. A cor verde característica é devida a íons Cr^{3+} presentes como impurezas (Fig. 14.21). O magnésio ocorre na água do mar e como o mineral *dolomita*, $CaCO_3\cdot MgCO_3$. O cálcio também ocorre como $CaCO_3$ em depósitos comprimidos das conchas de organismos marinhos antigos e exoesqueletos de organismos unicelulares minúsculos. Esses depósitos incluem a *pedra calcária*, a *calcita* e o *giz* (uma variedade mais mole de carbonato de cálcio).

O berílio é obtido pela redução eletrolítica do cloreto de berílio fundido. A baixa densidade do elemento torna-o útil na construção de mísseis e satélites. O berílio é também usado em janelas para tubos de raios X. Como os átomos de Be têm poucos elétrons, as placas finas desse metal são transparentes aos raios X e permitem a passagem da radiação. O berílio é adicionado, em pequenas quantidades, ao cobre. O pequeno volume dos átomos Be mantém os átomos Cu juntos em uma liga intersticial que é mais rígida do que o cobre puro, mas ainda conduz bem a eletricidade. Essas ligas duras e condutoras de eletricidade são moldadas em ferramentas não-produtoras de faíscas, para uso em refinarias de petróleo e elevadores de pólvora, onde existe o risco de explosão. As ligas de berílio-cobre são também usadas na indústria eletrônica, em pequenas peças não-magnéticas e contatos que resistem às deformações e à corrosão.

O metal magnésio é produzido pela redução química ou eletrolítica de seus compostos. Na redução química, o óxido de magnésio é primeiramente obtido pela decomposição da dolomita. Em seguida, o ferro-silício, uma liga de ferro e silício, é usado para reduzir o óxido de magnésio, na temperatura de 1.200°C. Nesta temperatura, o magnésio produzido é imediatamente vaporizado e retirado. O método eletrolítico usa a água do mar como matéria-prima. O primeiro estágio é a precipitação do hidróxido de magnésio com cal extinta (hidróxido de cálcio), o precipitado é filtrado e tratado com ácido clorídrico para produzir o cloreto de magnésio. O sal seco é fundido e sofre eletrólise.

FIGURA 14.19 Primeira (linha da frente) e segunda (linha de trás) energias de ionização (em quilojoules por mol) dos elementos do Grupo 2. Embora a segunda energia de ionização seja maior do que a primeira, ela não é enorme e os dois elétrons de valência são perdidos por cada átomo em todos os compostos desses elementos.

(a) (b) (c) (d) (e)

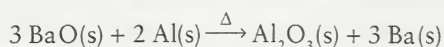
FIGURA 14.20 Elementos do Grupo 2: (a) berílio, (b) magnésio, (c) cálcio, (d) estrôncio, (e) bário. Os quatro elementos centrais do grupo (do magnésio ao bário) foram descobertos por Humphry Davy no mesmo ano (1808). Os outros dois elementos foram descobertos mais tarde; o berílio, em 1828 (por Friedrich Wöhler), e o rádio (que não aparece aqui), em 1898 (por Pierre e Marie Curie).

FIGURA 14.21 Uma esmeralda é um cristal de berilo com alguns íons Cr^{3+}, que são responsáveis pela cor.

O magnésio é um metal de cor prata esbranquiçada, que é protegido da oxidação causada pelo ar por um filme de óxido branco, que lhe dá uma cor cinza. Sua densidade é cerca de dois terços a do alumínio, e o metal puro é muito mole. Entretanto, suas ligas têm grande resistência e são aplicadas onde leveza e resistência são necessárias – em aviões, por exemplo. O uso das ligas de magnésio em automóveis cresceu por um fator de 5 entre 1989 e 1995, quando os fabricantes decidiram reduzir o peso dos veículos. Contudo, não espere vir a dirigir um carro de magnésio tão cedo: o magnésio é mais caro do que o aço e mais difícil de ser trabalhado. Ele funde-se em temperaturas baixas e é deformado pelo calor produzido ao ser usinado. A água não pode ser usada para resfriar as ferramentas, porque o magnésio reage com a água quente para produzir hidrogênio.

O magnésio queima vigorosamente no ar, com uma chama branca brilhante, em parte porque ele reage com o nitrogênio e o dióxido de carbono do ar, bem como com o oxigênio. Como a reação é acelerada quando o magnésio inflamado é borrifado com água ou exposto ao dióxido de carbono, nem os extintores de água, nem os de dióxido de carbono podem ser usados no fogo de magnésio. Eles somente aumentariam as chamas!

Os verdadeiros metais alcalino-terrosos – o cálcio, o estrôncio e o bário – são obtidos por eletrólise ou por redução com alumínio, em uma variante do processo termita (veja Fig. 6.9):

$$3\,BaO(s) + 2\,Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\,Ba(s)$$

Como no Grupo 1, as reações dos metais do Grupo 2 com oxigênio e a água tornam-se mais vigorosas de cima para baixo no grupo. O berílio, o magnésio, o cálcio e o estrôncio são parcialmente apassivados no ar por um filme superficial de óxido. O bário, entretanto, não forma o óxido protetor e pode se inflamar em ar úmido.

Todos os elementos do Grupo 2, com exceção do berílio, reagem com a água. Por exemplo,

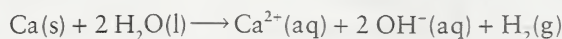
$$Ca(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$$

O berílio não reage com a água, até mesmo quando muito quente. O filme de óxido protetor resiste mesmo em temperaturas elevadas. O magnésio reage com água quente (veja a Fig. 13.22) e o cálcio reage com água fria (Fig. 14.22). Os metais reduzem os íons hidrogênio ao gás hidrogênio, mas nem o berílio nem o magnésio dissolvem-se em ácido nítrico, porque eles são apassivados pelo filme de óxido.

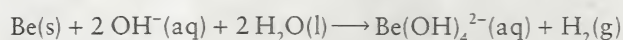
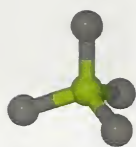
FIGURA 14.22 O cálcio reage suavemente com água fria para produzir hidrogênio e hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$.

Os metais alcalino-terrosos podem ser identificados na chama de compostos pelas cores que produzem. O cálcio queima com cor laranja avermelhada, o estrôncio com cor carmim e o bário com cor verde amarelada. Os fogos de artifício são freqüentemente feitos com seus sais (normalmente os nitratos e cloratos, porque esses ânions fornecem mais oxigênio) juntamente com magnésio em pó.

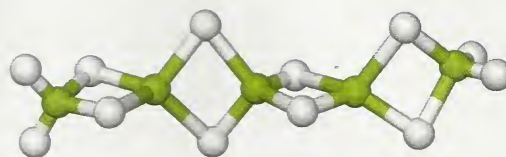
O berílio tem um ligeiro caráter de ametal, mas os outros elementos do Grupo 2 são metais típicos. O vigor da reação com a água e o oxigênio cresce de cima para baixo no grupo.

14.9 Compostos de Berílio e Magnésio

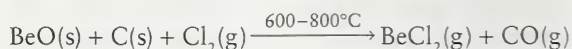
O berílio, o cabeça do Grupo 2, lembra seu vizinho diagonal, o alumínio, em suas propriedades químicas. É o de menor caráter de metal no grupo e muitos de seus compostos têm propriedades comumente atribuídas às ligações covalentes. O berílio é anfotérico e reage com ácidos e com bases. Como o alumínio, o berílio reage com água na presença de hidróxido de sódio. Neste caso, forma-se o *íon berilato*, $Be(OH)_4^{2-}$ e hidrogênio:

$$Be(s) + 2\,OH^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Be(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g)$$

Os compostos de berílio são muito tóxicos e devem ser manuseados com grande cuidado. Suas propriedades são dominadas pelo alto caráter polarizante dos íons Be^{2+} e seu volume pequeno. O forte poder polarizante resulta em compostos moderadamente covalentes e o volume pequeno limita a quatro o número de grupos que podem se ligar ao íon. Essas duas características combinadas são responsáveis pela predominância de unidades tetraédricas BeX_4 (2),

2 Unidade BeX_4

como as dos íons berilato. Uma unidade tetraédrica também é encontrada nos cloretos (3) e hidretos (4) sólidos.

3 Cloreto de berílio, $BeCl_2$

4 Hidreto de berílio, BeH_2

O cloreto é formado pela ação do cloro sobre o óxido na presença de carbono:

$$BeO(s) + C(s) + Cl_2(g) \xrightarrow{600-800°C} BeCl_2(g) + CO(g)$$

Os átomos Be em $BeCl_2$ agem como ácidos de Lewis e aceitam pares de elétrons dos átomos Cl dos grupos $BeCl_2$ vizinhos, formando, nos sólidos, uma cadeia de unidades tetraédricas $BeCl_4$.

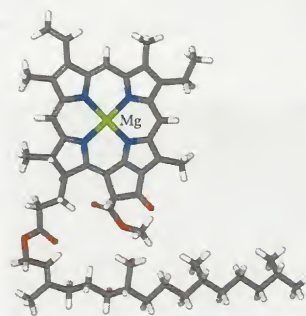
O magnésio tem propriedades de metal mais pronunciadas do que as do berílio. Seus compostos são acentuadamente iônicos, com algum caráter covalente. O óxido de magnésio, MgO, forma-se quando o magnésio queima no ar, mas o produto é contaminado com nitreto de magnésio. Para preparar o óxido puro, é necessário aquecer o hidróxido ou o carbonato. O óxido de magnésio dissolve-se muito pouco na água. Uma de suas propriedades mais marcantes é que ele é *refratário* (capaz de resistir a altas temperaturas), porque ele funde em 2.800°C. Essa grande estabilidade pode ser atribuída ao pequeno raio dos íons Mg^{2+} e O^{2-}, e, portanto, à forte interação eletrostática entre eles. O óxido tem duas outras características úteis: ele é bom condutor de calor e é mau condutor de eletricidade. Essas três propriedades recomendam seu uso como isolante em aquecedores elétricos.

O hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, é uma base. Ele não é muito solúvel em água, mas forma uma suspensão coloidal branca, uma névoa de pequenas partículas dispersas em um líquido (veja a Seção 15.13), conhecida como *leite de magnésia*, que é usada como antiácido estomacal. Como essa base é relativamente insolúvel, ela não é absorvida no estômago e age por longo tempo sobre os ácidos presentes. Os hidróxidos têm sobre os hidrogenocarbonatos (que também são usados como antiácidos) a vantagem de que não levam à formação de dióxido de carbono e sua conseqüência, o arroto. O leite de magnésia deve ser usado em pequenas quantidades, porque o produto da neutralização no estômago é o cloreto de magnésio, que age como purgativo. O sulfato de magnésio, ou *sais de Epsom*, $MgSO_4.7H_2O$, é também um purgativo comum. Os íons magnésio inibem a absorção da água no intestino. O resultado do aumento do fluxo de água no intestino dispara o mecanismo que resulta na defecação.

Pode-se considerar a clorofila o composto de magnésio mais importante. Esse composto orgânico verde é formado por moléculas grandes que absorvem a luz do Sol e canalizam essa energia para a fotossíntese. Uma função do íon Mg^{2+}, que se localiza exatamente abaixo do plano do anel (5), é, aparentemente, manter a rigidez do anel. Essa rigidez ajuda a assegurar que a energia capturada do fóton incidente não se perca como calor antes de ser usada na reação química. O magnésio também tem um papel importante na geração de energia nas células vivas. Ele está, por exemplo, envolvido na contração muscular.

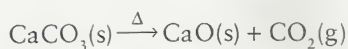
Mg

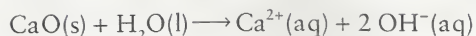
5 Clorofila

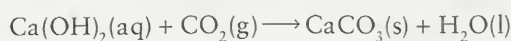
Os compostos de berílio têm pronunciado caráter covalente e suas unidades estruturais são normalmente tetraédricas. O pequeno volume do cátion magnésio resulta em óxidos termicamente estáveis, com pouca solubilidade em água.

14.10 Compostos de Cálcio

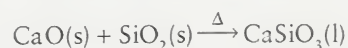
O composto mais comum de cálcio é o carbonato de cálcio, $CaCO_3$, que ocorre naturalmente em várias formas, como o giz e a pedra calcária. O mármore é uma forma densa de carbonato de cálcio que aceita um alto grau de polimento. Ele é freqüentemente colorido por impurezas, comumente cátions ferro. As duas formas mais comuns de carbonato de cálcio puro são a calcita e a aragonita. Todos esses carbonatos são remanescentes da vida marinha fossilizada.

O carbonato de cálcio decompõe-se em óxido de cálcio, CaO, ou *cal viva*, quando aquecido:

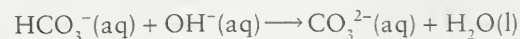
$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

O óxido de cálcio é chamado de cal viva porque reage exotérmica e rapidamente com a água:

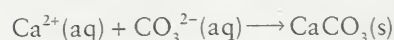
$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

O produto, hidróxido de cálcio, é comumente conhecido como *cal apagada*, porque, como hidróxido de cálcio, a sede da cal pela água foi satisfeita (apagada). A cal apagada é a forma na qual a cal é normalmente vendida, porque a cal viva pode incendiar a madeira e o papel úmidos. Os barcos de madeira que eram usados para transportar a cal viva muitas vezes pegavam fogo com o calor da reação, quando a água invadia os seus compartimentos. As soluções de hidróxido de cálcio em água, que é muito pouco solúvel em água, são chamadas de *água de cal*. Ela é usada para testar a presença de dióxido de carbono, com o qual reage para formar uma suspensão que de carbonato de cálcio, ainda menos solúvel:

$$Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

A cal viva é produzida em enormes quantidades em todo o mundo. Cerca de 40% é usada na metalurgia. Na produção do ferro (Seção 16.13), ela é usada como uma base de Lewis. O íon O^{2-} reage com a sílica, SiO_2, e impurezas do mineral para formar a escória líquida:

$$CaO(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\Delta} CaSiO_3(l)$$

Cerca de 50 kg de cal são necessários para produzir 1 tonelada (10^3 kg) de ferro.

A cal apagada é usada como uma base barata na indústria e, também, para ajustar o pH dos solos na agricultura. Talvez surpreendentemente, ela é usada também para *remover* íons Ca^{2+} da água dura que contém $Ca(HCO_3)_2$. Aqui, seu papel é converter HCO_3^- em CO_3^{2-} pelo fornecimento de íons OH^-:

$$HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

O aumento da concentração de íons CO_3^{2-} promove a precipitação dos íons Ca^{2+} pela reação

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

Essa reação remove os íons cálcio, Ca^{2+}, que estavam inicialmente presentes e os que foram adicionados como cal. No processo, a concentração dos íons Ca^{2+} reduz-se.

Os compostos de cálcio são muito usados como materiais estruturais em organismos, em construções e em engenharia civil, por causa da rigidez das estruturas. Essa rigidez provém da energia de interação dos íons Ca^{2+}, pequenos e de carga elevada, com seus vizinhos. O *concreto* é um material forte de construção formado por uma pasta e um enchimento. O enchimento é usualmente pedra moída, porém é, algumas vezes, formado por bolas de um polímero ou de vermiculita adicionadas, para diminuir a densidade. A pasta é o *cimento*, normalmente *cimento Portland*, que é feito pelo aquecimento de uma mistura de pedra calcária moída, argila ou xisto, areia e óxidos, como o minério de ferro, em um forno. As bolinhas duras que são obtidas são chamadas "clínqueres". Os clínqueres são uma mistura de óxido de cálcio, silicatos de cálcio e silicatos de alumínio e cálcio. As bolinhas de clínquer são moídas junto com *gesso*, $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, e formam um pó que se transforma em uma massa dura quando misturado em água. A água reage com a mistura para produzir hidratos e hidróxidos que ligam os sais em uma rede tridimensional. A *argamassa* consiste de uma parte de cimento e três partes de areia (fundamentalmente sílica, SiO_2). Isso fornece uma massa dura, quando a cal reage com o dióxido de carbono do ar para formar o carbonato (Fig. 14.23).

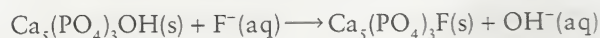
FIGURA 14.23 Micrografia eletrônica da superfície da argamassa, mostrando o crescimento de pequenos cristais incrustados quando o dióxido de carbono reage com o óxido de cálcio e a sílica.

O cálcio é também encontrado nos componentes estruturais rígidos de organismos vivos, na forma de carbonato de cálcio nas conchas dos moluscos e de fosfato de cálcio dos ossos. Existe cerca de um quilograma de cálcio em um corpo humano adulto, principalmente sob a forma de fosfato de cálcio insolúvel, mas também na forma de íons Ca^{2+} em outros fluidos do interior das células. O cálcio dos ossos recém-formados está em equilíbrio dinâmico com os íons cálcio dos fluidos do corpo e, por isso, o cálcio deve ser parte de nossa dieta diária, para manter a resistência dos ossos.

O esmalte dos dentes é a *hidroxiapatita*, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Os dentes começam a se estragar quando os ácidos atacam o esmalte:

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + 4\,H_3O^+(aq) \longrightarrow 5\,Ca^{2+}(aq) + 3\,HPO_4^{2-}(aq) + 5\,H_2O(l)$$

Os agentes principais do decaimento dos dentes são os ácidos carboxílicos produzidos quando as bactérias agem sobre os restos de comida. Uma cobertura mais resistente é formada quando os íons OH^- na apatita são substituídos por íons F^-. O mineral resultante é chamado de *fluoroapatita*:

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + F^-(aq) \longrightarrow Ca_5(PO_4)_3F(s) + OH^-(aq)$$

A adição de íons fluoreto na água potável (na forma de NaF) está agora disseminado e o resultado foi um dramático decréscimo das cáries dentais. As pastas de dentes fluoradas, que contêm fluoreto de estanho(II) ou monofluorofosfato de sódio (MFP, Na_2FPO_3), são também recomendadas para fortalecer o esmalte dos dentes.

TESTE 14.4A Explique por que os compostos de berílio têm características covalentes.

[*Resposta*: O pequeno volume e a grande carga do íon berílio fazem com que ele seja muito polarizante.]

TESTE 14.4B Explique por que os compostos de cálcio são tão bons materiais de construção.

Os compostos de cálcio são materiais estruturais comuns, porque o íon cálcio, Ca^{2+}, é pequeno e tem carga elevada, o que leva a estruturas rígidas.

GRUPO 13/III: FAMÍLIA DO BORO

Passemos agora ao bloco *p* da Tabela Periódica, onde encontraremos o complexo, mas fascinante, mundo dos ametais. Aqui, perto do centro da Tabela Periódica, encontramos propriedades estranhas, porque os elementos não são tão eletropositivos para perder elétrons com facilidade, nem são tão eletronegativos para ganhá-los facilmente.

O Grupo 13/III é o primeiro grupo do bloco *p*. Seus membros têm configuração eletrônica ns^2np^1 (Tabela 14.5): logo, espera-se que seu número de oxidação máximo seja +3. Os números de oxidação de B e Al são +3 na maior parte de seus compostos. Entretanto, os elementos mais pesados do grupo são mais propensos a reter os elétrons *s* (efeito do par inerte, Seção 1.18); logo, o número de oxidação +1 passa a ser cada vez mais importante de cima para baixo no grupo. Os compostos de tálio(I) são tão comuns como os compostos de tálio(III). Vamos nos concentrar nos dois membros mais importantes do grupo, o boro e o alumínio.

14.11 Elementos do Grupo 13/III

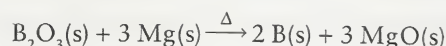
O boro forma, talvez, as mais extraordinárias estruturas de todos os elementos. Ele tem energia de ionização relativamente alta e é um metalóide que forma ligações covalentes, como o seu vizinho diagonal, o silício. Entretanto, como só tem três elétrons na camada de valência e um raio atômico pequeno, ele forma compostos com octetos incompletos (Seção 2.12) ou deficientes de elétrons (Seção 3.9). Essas propriedades de ligação incomuns levam a algumas propriedades notáveis, que o tornaram um elemento essencial na tecnologia moderna.

TABELA 14.5 Elementos do Grupo 13/III
Configuração de valência: ns^2np^1

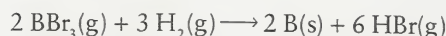
Z	Nome	Símbolo	Massa molar ($g{\cdot}mol^{-1}$)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g{\cdot}cm^{-3}$)	Forma normal*
5	boro	B	10,81	2300	3931	2,47	metalóide pulverulento marrom
13	alumínio	Al	26,98	660	2467	2,70	metal prateado
31	gálio	Ga	69,72	30	2403	5,91	metal prateado
49	índio	In	114,82	156	2080	7,29	metal prata-esbranquiçada
81	tálio	Tl	204,38	304	1457	11,87	metal mole

**Forma normal* significa o estado e a aparência do elemento em 25°C e 1 atm.

O boro é minerado como *bórax* e *quernita*, $Na_2B_4O_7 \cdot xH_2O$, com $x = 10$ e 4, respectivamente. Grandes depósitos são encontrados em regiões vulcânicas, como o Deserto de Mojave, na Califórnia, Estados Unidos. No processo de extração, o minério é convertido por ácidos em óxido de boro e, então, reduzido com magnésio até uma forma de boro impura, marrom e amorfa:

$$B_2O_3(s) + 3\,Mg(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,B(s) + 3\,MgO(s)$$

Um produto mais puro é obtido pela redução de um composto volátil de boro, como o BCl_3 ou BBr_3, com hidrogênio sobre um filamento aquecido (o filamento é de tântalo, porque tem um ponto de fusão muito alto):

$$2\,BBr_3(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,B(s) + 6\,HBr(g)$$

Talvez, aqui esteja uma oportunidade para um outro jovem químico, como Hall, transformar o processo de produção do boro, como Hall fez com o do alumínio (descrito mais adiante nesta seção).

A produção de boro ainda é pequena, apesar de esse elemento possuir propriedades interessantes de dureza e baixa densidade.

O boro elementar existe em várias formas alotrópicas, nas quais os átomos procuram encontrar maneiras de compartilhar oito elétrons, apesar de serem muito pequenos e terem apenas três elétrons para contribuir. É mais comumente encontrado como um sólido não-metálico de cor cinza escuro, de alto ponto de fusão, ou como um pó marrom escuro com estrutura icosaédrica (12 faces) baseada em conjuntos de 12 átomos (6). Devido às redes tridimensionais formadas por essas ligações, o boro é muito duro. Quando fibras de boro são incorporadas a plásticos, o resultado é um material muito resistente, mais duro do que o aço e mais leve do que o alumínio. Esse material é usado em aeronaves, mísseis e armaduras pessoais. O elemento é atacado somente pelos agentes oxidantes mais fortes.

6 B_{12}

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta da Terra e o terceiro elemento mais abundante, depois do oxigênio e do silício (veja a Fig. 14.1). Entretanto, o conteúdo de alumínio na maior parte dos minérios é baixo e a fonte comercial de alumínio, a *bauxita*, é um óxido hidratado impuro, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, em que x pode variar de 1 a 3. O minério bauxita, que é vermelho por causa dos óxidos de ferro que contém (Fig. 14.24), é processado para a obtenção da alumina, Al_2O_3, no *processo Bayer*. Nesse processo, o minério é primeiramente tratado com hidróxido de sódio em água, que dissolve a alumina, anfotérica, como íon aluminato, $Al(OH)_4^-(aq)$. A passagem de dióxido de carbono pela solução remove os íons OH^- na forma de HCO_3^-, provocando a decomposição parcial dos íons aluminato e a precipitação de hidróxido de alumínio. O hidróxido de alumínio é removido e desidratado ao óxido por aquecimento em 1200°C.

FIGURA 14.24 Os óxidos de ferro dão ao minério da bauxita uma coloração avermelhada.

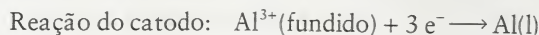
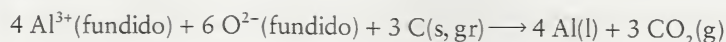
A obtenção do metal alumínio a partir do óxido foi um desafio para os primeiros cientistas e engenheiros. Ao ser isolado, o alumínio era um metal raro e caro. Durante o século XIX, simbolizava a tecnologia moderna, e o Monumento a Washington recebeu uma caríssima ponta de alumínio. A raridade e o alto preço foram transformados pela eletroquímica. O metal alumínio agora é obtido em larga escala pelo *processo Hall*. Em 1886, Charles Hall descobriu que ao misturar o mineral *criolita*, Na_3AlF_6, com alumina, ele obtinha uma mistura que se fundia em uma temperatura muito mais econômica, 950°C, em vez dos 2.050°C da alumina pura. A mistura fundida sofre eletrólise em células que usam ânodos de grafita (ou carvão) e vasilhas forradas de aço carbono como cátodo (Fig. 14.25) As semi-reações da célula são:

Reação do catodo: $Al^{3+}(\text{fundido}) + 3\,e^- \longrightarrow Al(l)$

Reação do anodo: $2\,O^{2-}(\text{fundido}) + C(s, gr) \longrightarrow CO_2(g) + 4\,e^-$

A reação total é:

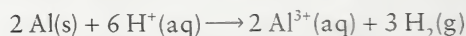
$$4\,Al^{3+}(\text{fundido}) + 6\,O^{2-}(\text{fundido}) + 3\,C(s, gr) \longrightarrow 4\,Al(l) + 3\,CO_2(g)$$

Napoleão reservava pratos de alumínio para seus hóspedes especiais: os outros usavam pratos de ouro.

Observe que o eletrodo de carbono é consumido na reação. Podemos usar a relação estequiométrica para calcular que uma corrente de 1 A deve fluir por 80 h para produzir 1 mol de Al (27 g de alumínio, quantidade suficiente para duas latinhas de refrigerante). Esse consumo extremamente alto de energia pode ser muito reduzido pela reciclagem, que requer menos de 5% da eletricidade necessária para extrair o alumínio da bauxita. Embora uma lata de 340 g de bebida só contenha 14 g de alumínio, a energia que estamos desperdiçando ao descartar uma lata de alumínio é equivalente à queima de gasolina suficiente para encher metade da lata. Observe também que a produção de uma tonelada de alumínio é acompanhada pela liberação de mais de uma tonelada de dióxido de carbono na atmosfera.

O alumínio tem baixa densidade. Ele é um metal resistente e um excelente condutor elétrico. Embora seja forte redutor e, portanto, se oxide facilmente, o alumínio é resistente à corrosão, porque sua superfície é apassivada no ar pela formação de um filme de óxido estável. A espessura da camada de óxido pode ser aumentada, fazendo o alumínio servir de anodo em uma célula eletrolítica. O resultado é chamado de *alumínio anodizado*. É possível adicionar corantes ao eletrólito de ácido sulfúrico diluído, utilizado no processo de anodização, para produzir camadas superficiais com diferentes cores.

A baixa densidade do alumínio, a alta disponibilidade e a resistência à corrosão o tornam ideal na construção e na indústria aeroespacial. O alumínio é um metal mole e, assim, ele é normalmente transformado em liga com o cobre e o silício para aumentar a resistência. A leveza e boa condutividade elétrica levaram a seu uso em linhas de alta tensão, e seu potencial de redução negativo ao uso em células a combustível. É possível que algum dia, talvez, seu automóvel não só seja feito de alumínio, mas também seja movido a combustível de alumínio.

O boro, o cabeça do Grupo 13/III, é mais adequadamente considerado um ametal na maior parte de suas propriedades químicas. Ele forma óxidos ácidos e uma interessante e ampla variedade de hidretos moleculares binários. O caráter de metal cresce de cima para baixo no grupo e até mesmo o vizinho imediato do boro, o alumínio, é um metal. No entanto, o alumínio está suficientemente à direita da Tabela Periódica para apresentar um certo caráter de ametal. O alumínio é anfotérico e reage com ácidos não-oxidantes (como o ácido clorídrico) para formar íons alumínio:

$$2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2(g)$$

e com soluções quentes de base em água para formar íons aluminato:

$$2\,Al(s) + 2\,OH^-(aq) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(aq) + 3\,H_2(g)$$

Catodo de aço

Anodo de carbono

Criolita fundida e alumina

Alumínio fundido

FIGURA 14.25 No processo Hall, o óxido de alumínio é dissolvido em criolita fundida e a mistura é eletrolisada em uma célula com anodos de carbono e um catodo de aço. O alumínio fundido flui para o exterior pelo fundo da célula.

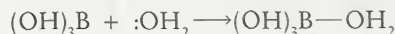
Um ácido oxidante é um oxiácido no qual o ânion é um agente oxidante. HNO_3 e $HClO_3$ são exemplos.

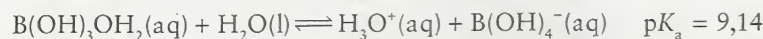
O boro é um metalóide duro, com propriedades de ametal pronunciadas. O alumínio é um elemento de caráter metálico, reativo, leve, resistente, anfotérico, com uma superfície que se apassiva quando exposta ao ar.

14.12 Óxidos do Grupo 13/III

O boro, um metalóide com propriedades acentuadamente de ametal, forma óxidos ácidos. O alumínio, seu vizinho de caráter metálico, forma óxidos anfotéricos (como seu vizinho diagonal do Grupo 2, o berílio). Seus óxidos são importantes, porque são a fonte desses elementos e o ponto de partida para a fabricação de outros compostos.

O ácido bórico, $B(OH)_3$, é um sólido branco que funde-se em 171°C. É tóxico para bactérias e muitos insetos, bem como para os seres humanos, e é usado há muito tempo como pesticida e anti-séptico suave. Como o átomo de boro em $B(OH)_3$ tem o octeto incompleto, ele pode agir como um ácido de Lewis e forma uma ligação ao aceitar um par isolado de elétrons de uma molécula de H_2O que age como base de Lewis:

$$(OH)_3B \;+\; :OH_2 \longrightarrow (OH)_3B{-}OH_2$$

O composto formado é o ácido *mono*prótico fraco chamado de ácido bórico:

$$B(OH)_3OH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq) \qquad pK_a = 9{,}14$$

O principal uso do ácido bórico é como ponto de partida para a síntese do anidrido, o óxido de boro, B_2O_3. Como ele funde-se (em 450°C) em um líquido que dissolve muitos óxidos de metais, o óxido de boro (freqüentemente, na forma do ácido) é usado como um *efluente*, um líquido que limpa os metais que estão sendo unidos ou soldados. O óxido de boro é também usado na fabricação de fibra de vidro e vidros de borossilicato, um vidro que sofre expansão térmica muito baixa, como o Pyrex (veja a Seção 14.21).

O óxido de alumínio, Al_2O_3, é muito conhecido como *alumina*. Ele existe em uma grande variedade de estruturas cristalinas, muitas das quais são importantes materiais cerâmicos (veja a Seção 14.22). Como α-alumina, é o *coríndon*, uma substância muito dura; o coríndon impuro e microcristalino é um abrasivo violeta-preto conhecido como *esmeril*. Algumas formas impuras de alumina são belas, raras e de alto preço (Fig. 14.26). Uma forma menos densa e mais reativa deste óxido é a γ-alumina. Essa forma absorve água e é usada como fase estacionária em cromatografia.

FIGURA 14.26 Algumas das formas impuras da α-alumina, muito apreciadas como pedras preciosas. (a) O rubi é alumina com Cr^{3+} substituindo alguns íons Al^{3+}. (b) A safira é a alumina com impurezas de Fe^{3+} e Ti^{4+}. (c) O topázio é alumina com impurezas de Fe^{3+}.

(a) (b) (c)

A γ-alumina é produzida pelo aquecimento do hidróxido de alumínio. É moderadamente reativa e é anfotérica, dissolvendo-se facilmente em bases para produzir o íon aluminato e em ácidos para produzir o íon Al^{3+} hidratado:

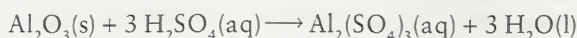
$$Al_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(aq)$$

$$Al_2O_3(s) + 6\,H_3O^+(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(H_2O)_6^{3+}(aq)$$

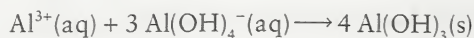
O forte efeito polarizante do íon Al^{3+}, pequeno e de alta carga, sobre as moléculas de água que o rodeiam dão propriedades ácidas ao íon $Al(H_2O)_6^{3+}$:

$$Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(aq)$$

Um dos mais importantes sais de alumínio, preparado pela ação de um ácido sobre a alumina, é o sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$:

$$Al_2O_3(s) + 3\,H_2SO_4(aq) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(aq) + 3\,H_2O(l)$$

O sulfato de alumínio é chamado de *alúmen do fabricante de papel* e é usado na indústria de papel para coagular as fibras de celulose em uma superfície dura e não-absorvente. Os verdadeiros *alúmens* (dos quais o alumínio recebeu o nome) são sulfatos mistos de fórmula $M^+M'^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Eles incluem o alúmen de potássio, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (que é usado na água e no tratamento de esgoto) e o alúmen de amônio, $NH_4Al(SO_4)_2$ (que é usado para fazer pepinos em conserva e como um ácido de Brønsted nos fermentos de padeiro).

O aluminato de sódio, $NaAl(OH)_4$, é usado juntamente com o sulfato de alumínio na purificação da água. Quando misturado com os íons aluminato, o cátion ácido Al^{3+} hidratado do sulfato de alumínio produz hidróxido de alumínio:

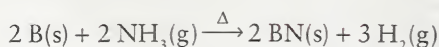
$$Al^{3+}(aq) + 3\,Al(OH)_4^-(aq) \longrightarrow 4\,Al(OH)_3(s)$$

O hidróxido de alumínio é formado como uma nuvem gelatinosa fofa que captura as impurezas quando precipita. O precipitado pode ser removido pela filtração (Fig. 14.27).

O óxido de boro é um anidrido ácido. O alumínio tem algum caráter ametálico e seu óxido é anfotérico.

FIGURA 14.27 O hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$, forma-se como um precipitado fofo e branco. A forma fofa do sólido captura impurezas; ele é usado na purificação da água.

14.13 Nitretos e Halogenetos

Quando o boro é aquecido a altas temperaturas em amônia forma-se o *nitreto de boro*, BN, um pó fofo e escorregadio:

$$2\,B(s) + 2\,NH_3(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,BN(s) + 3\,H_2(g)$$

Sua estrutura lembra a da grafita, porém os planos de hexágonos de carbono são substituídos no nitreto de boro por planos formados por hexágonos de átomos B e N alternados (Fig. 14.28).

N

B

(a)

(b)

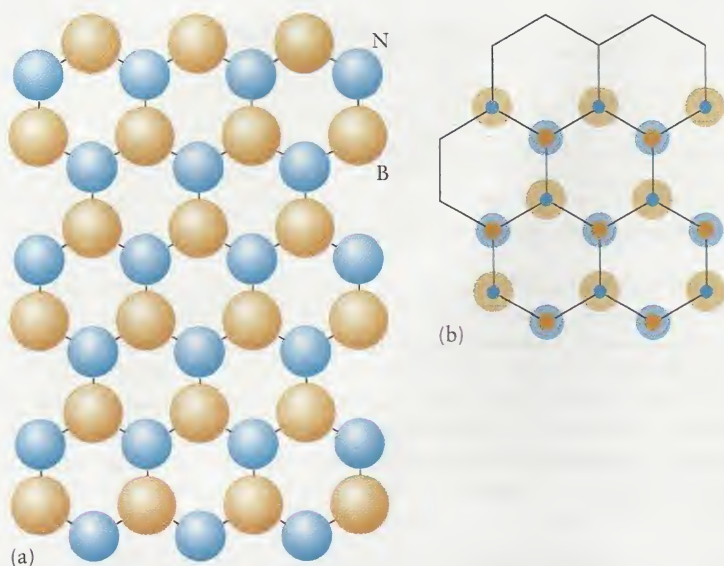



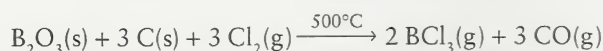
FIGURA 14.28 (a) A estrutura do nitreto de boro, BN, lembra a da grafita e é formada por planos de hexágonos com átomos B e N alternando-se (no lugar de átomos C), porém, como mostramos para duas camadas adjacentes na parte (b), os planos estão deslocados, com cada átomo B diretamente sobre um átomo N e vice-versa. (compare com a Fig. 14.30). Note que (para distingui-los) os átomos B da camada superior estão em vermelho e os átomos N estão em azul escuro.

Diferentemente da grafita, ele é branco e não conduz eletricidade. Sob alta pressão, o nitreto de boro converte-se em uma estrutura muito dura, parecida com a do diamante cristalino, chamada de Borazon. Recentemente, foram sintetizados nanotubos semelhantes aos formados pelo carbono (Seção 14.16), que são semicondutores (veja o Quadro 14.1).

Os halogenetos de boro são formados pela reação direta dos elementos em temperaturas elevadas e a partir do óxido de boro. O mais importante é o trifluoreto de boro, BF_3, um catalisador industrial produzido pela reação entre o óxido bórico, o fluoreto de cálcio e o ácido sulfúrico:

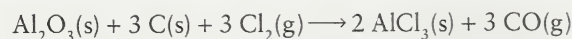
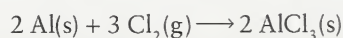
$$B_2O_3(s) + 3\,CaF_2(s) + 3\,H_2SO_4(l) \xrightarrow{\Delta} 2\,BF_3(g) + 3\,CaSO_4(s) + 3\,H_2O(l)$$

O tricloreto de boro, BCl_3, que também é muito usado como catalisador, é produzido comercialmente pela ação do gás cloro sobre o óxido na presença de carbono:

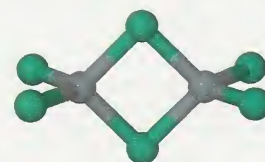
$$B_2O_3(s) + 3\,C(s) + 3\,Cl_2(g) \xrightarrow{500°C} 2\,BCl_3(g) + 3\,CO(g)$$

O átomo B tem o octeto incompleto em todos os tri-halogenetos. Os compostos são moléculas trigonais planas com um orbital 2*p* vazio perpendicular ao plano da molécula. O orbital vazio permite que as moléculas funcionem como ácidos de Lewis, o que explica a ação catalítica do BF_3 e do BCl_3.

O cloreto de alumínio, $AlCl_3$, outro catalisador industrial importante, é formado pela ação do gás cloro sobre alumínio ou sobre alumina, na presença de carbono:

$$2\,Al(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AlCl_3(s)$$

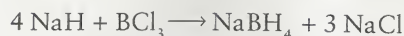
$$Al_2O_3(s) + 3\,C(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AlCl_3(s) + 3\,CO(g)$$

O cloreto de alumínio é um sólido iônico no qual cada íon Al^{3+} é rodeado por seis íons Cl^-. Ele, porém, sublima em 192°C, formando um vapor de moléculas Al_2Cl_6 (7). Nessas moléculas, o átomo de alumínio de cada fragmento $AlCl_3$ age como um ácido de Lewis e aceita um par de elétrons de um átomo de cloro do outro fragmento $AlCl_3$, que, por sua vez, age como uma base de Lewis.

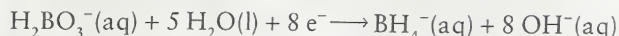
7 Dímero do cloreto de alumínio, Al_2Cl_6

Os halogenetos de boro e de alumínio têm octetos incompletos e agem como ácidos de Lewis.

14.14 Boranos, Boro-hidretos e Boretos

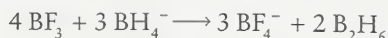
O boro forma uma série notável de compostos binários com o hidrogênio – os *boranos*. Esses compostos incluem o diborano, B_2H_6, e compostos mais complexos, como o decaborano, $B_{10}H_{14}$. As versões aniônicas desses compostos, os boro-hidretos, são também conhecidas; a mais importante é o BH_4^- na forma de boro-hidreto de sódio, $NaBH_4$.

O boro-hidreto de sódio é um sólido branco cristalino produzido pela reação entre hidreto de sódio e tricloreto de boro dissolvido em um solvente não-aquoso:

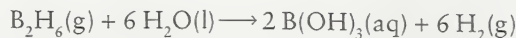
$$4\,NaH + BCl_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3\,NaCl$$

O boro-hidreto de sódio é um agente redutor muito útil. Em pH = 14 (condições extremamente alcalinas), o potencial da semi-reação

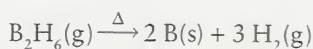
$$H_2BO_3^-(aq) + 5\,H_2O(l) + 8\,e^- \longrightarrow BH_4^-(aq) + 8\,OH^-(aq)$$

é –1,24 V. Como esse potencial está bem abaixo do par Ni^{2+}/Ni (–0,23 V), o íon boro-hidreto pode reduzir os íons Ni^{2+} ao metal níquel. Essa redução é a base da "deposição química" do níquel. A vantagem dessa deposição sobre a deposição eletrolítica é que a peça a ser recoberta não precisa ser um condutor elétrico.

Os boranos são uma série muito grande de compostos binários de boro e hidrogênio, até certo ponto análogos aos hidrocarbonetos. O ponto de partida da produção dos boranos é a reação (em um solvente orgânico) de boro-hidreto de sódio com trifluoreto de boro:

$$4\,BF_3 + 3\,BH_4^- \longrightarrow 3\,BF_4^- + 2\,B_2H_6$$

8 Diborano, B_2H_6

O produto B_2H_6 é o diborano (8), um gás incolor que se incendeia no ar. Em contato com a água, ele reduz imediatamente o hidrogênio da água:

$$B_2H_6(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,B(OH)_3(aq) + 6\,H_2(g)$$

Quando o diborano é aquecido em temperaturas elevadas, ele se decompõe em hidrogênio e boro puro:

$$B_2H_6(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,B(s) + 3\,H_2(g)$$

Essa seqüência de reações é um caminho útil para a obtenção do elemento puro, porém formam-se boranos mais complexos quando o aquecimento é menos drástico. Quando o diborano é aquecido em 100°C, por exemplo, forma-se o decaborano, $B_{10}H_{14}$, um sólido que funde-se em 100°C. O decaborano é estável no ar e é oxidado muito lentamente pela água; é um exemplo da regra geral de que os boranos mais pesados são menos inflamáveis do que os boranos de baixa massa molar.

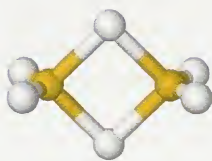
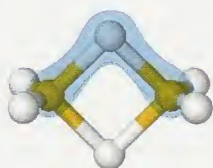
Os boranos são compostos deficientes de elétrons (Seção 3.9). Não podemos escrever estruturas de Lewis válidas para eles porque poucos elétrons estão disponíveis. Por exemplo, existem 8 átomos no diborano; logo, são necessárias pelo menos 7 ligações; entretanto, só existem 12 elétrons, de forma que só podemos ter 6 pares de elétrons de ligação. Na teoria de orbitais moleculares, esses pares de elétrons são considerados deslocalizados por toda a molécula e sua capacidade de ligação é compartilhada por vários átomos. No diborano, por exemplo, um único par de elétrons está deslocalizado pela unidade B— H—B. Ele liga os três átomos com ordem de ligação igual a 1/2 para cada ligação B—H da ponte. A molécula tem duas dessas **ligações de três centros** formando pontes (9).

9 Ligação de três centros

Numerosos boretos de metais e ametais são conhecidos. Suas fórmulas tipicamente não se relacionam com suas posições na Tabela Periódica e incluem AlB_2, CaB_6, $B_{13}C_2$, $B_{12}S_2$, Ti_3B_4, TiB e TiB_2. Em alguns boretos de metais, os átomos de boro estão no centro de agrupamentos de átomos de metais. Mais comumente, os átomos de boro formam estruturas estendidas como cadeias em ziguezague, cadeias ramificadas ou redes de anéis hexagonais de átomos de boro, como em MgB_2 (veja o Quadro 5.2).

TESTE 14.5A Compare as reações de formação de BF_3 e BCl_3. Qual delas é uma reação redox?
[*Resposta*: A formação de BCl_3]

TESTE 14.5B O ácido bórico não perde prótons na água. Por que, então, ele é chamado de ácido?

Os boranos formam uma grande série de compostos de boro e hidrogênio que são deficientes de elétrons e muito reativos. Os boro-hidretos são agentes redutores muito úteis.

GRUPO 14/IV: FAMÍLIA DO CARBONO

O carbono é o centro da vida e da inteligência natural. O silício e o germânio são o centro da tecnologia eletrônica e da inteligência artificial (Fig. 14.29). As propriedades excepcionais dos elementos do Grupo 14/IV tornam possíveis ambos os tipos de inteligência. A camada de valência semi-preeenchida desses elementos lhes dá as propriedades especiais que estabelecem a linha divisória entre os metais e os ametais. O carbono, à cabeça do grupo, forma tantos compostos que ele tem o seu próprio ramo da química, a química orgânica (Capítulos 18 e 19).

H He 1 2 13/III 14/IV 15/V 16/VI 17/VII 18/VIII Li Be B C N O F Ne Al Si P Ga Ge As In Sn Sb Tl Pb Bi

14.15 Elementos do Grupo 14/IV

Os elementos mostram caráter crescente de metal de cima para baixo no grupo (Tabela 14.6). O carbono tem propriedades definidas de ametal. Ele forma compostos covalentes com os ametais e iônicos com os metais. Os óxidos de carbono e silício são ácidos. O germânio é um metalóide típico, porque ele tem propriedades de metal ou de ametal, de acordo com o outro elemento presente no composto. O estanho e, ainda mais, o chumbo têm propriedades de metal bem definidas. Entretanto, embora o estanho seja classificado como metal, ele não está longe dos metalóides na Tabela Periódica e, por isso, tem algumas propriedades anfotéricas. Por exemplo, o estanho reage com o ácido clorídrico concentrado, a quente, e com base, também a quente:

$$Sn(s) + 2\,H_3O^+(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

$$Sn(s) + 2\,OH^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Sn(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g)$$

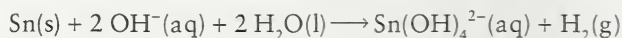
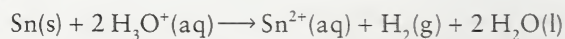



TABELA 14.6 Elementos do Grupo 14/IV

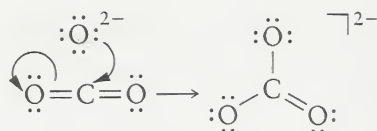
Configuração de valência: ns^2np^2

Z	Nome	Símbolo	Massa molar ($g{\cdot}mol^{-1}$)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g{\cdot}cm^{-3}$)	Forma normal*
5	carbono	C	12,01	3370s†	—	1,9–2,3 3,2–3,5	ametal preto (grafita) ametal transparente (diamante) ametal laranja (fulerita)
13	silício	Si	28,09	1410	2620	2,33	metalóide cinza
31	germânio	Ge	72,61	937	2830	5,32	metalóide branco-acinzentado
49	estanho	Sn	118,71	232	2720	7,29	metal branco lustroso
81	chumbo	Pb	207,2	328	1760	11,34	metal branco azulado lustroso

* *Forma normal* significa o estado e a aparência do elemento em 25°C e 1 atm.
† O símbolo s denota que o elemento sublima.

FIGURA 14.29 Elementos do Grupo 14/IV. Atrás, da esquerda para a direita: silício, estanho. Na frente: carbono (grafita), germânio, chumbo.

Como o carbono é o cabeça do grupo, espera-se que ele seja diferente dos demais elementos. De fato, as diferenças são mais acentuadas no Grupo 14/IV do que em qualquer outro grupo da Tabela Periódica. Algumas das diferenças entre o carbono e o silício vêm do menor raio do carbono, o que explica a ampla ocorrência de ligações duplas C=C e C=O, em relação à raridade das ligações duplas Si=Si e Si=O. Os átomos de silício são muito grandes para a superposição lateral eficiente dos orbitais *p*, necessária para a formação das ligações π. O dióxido de carbono, que é formado por moléculas discretas O=C=O, é um gás que exalamos. O dióxido de silício (sílica), formado por uma rede de grupos —O—Si—O—, é um mineral sobre o qual podemos ficar de pé.

Os compostos de silício também podem agir como ácidos de Lewis, enquanto que os compostos de carbono normalmente não podem. Como o átomo de silício é maior do que o de carbono, e pode expandir sua camada de valência usando os orbitais *d*, ele pode acomodar um par isolado de uma base de Lewis atacante. O átomo de carbono é menor e não tem orbitais *d* disponíveis e, por isso, não pode, em geral, agir como ácido de Lewis. Uma exceção a esse comportamento ocorre quando o átomo de carbono forma ligações múltiplas, porque a ligação π pode dar origem a uma ligação σ, como na ligação entre o CO_2 e o O^{2-} para formar CO_3^{2-}.

A configuração dos elétrons de valência é ns^2np^2 para todos os membros do grupo. Os quatro elétrons dos elementos leves estão quase igualmente disponíveis para formar ligações, e o carbono e o silício caracterizam-se pela sua capacidade de formar quatro ligações covalentes. Descendo no grupo, entretanto, a energia de separação entre os orbitais *s* e *p* cresce e os elétrons *s* ficam cada vez menos disponíveis para a formação de ligações. De fato, o número de oxidação mais comum do chumbo é +2.

O carbono é o único membro do Grupo 14/IV que normalmente forma ligações múltiplas com ele mesmo. Os átomos de silício em ligações simples podem agir como ácidos de Lewis, porque os átomos de silício podem expandir sua camada de valência.

14.16 Diferentes Formas do Carbono

O carbono sólido existe como grafita, diamante e outras fases, como os fulerenos, que têm estruturas relacionadas com as da grafita. Dessas formas alotrópicas, a grafita é a forma termodinamicamente mais estável sob condições normais. Veremos, nesta seção, como as propriedades dos diferentes alótropos do carbono se relacionam com as diferenças das ligações.

A *fuligem* e o *negro de fumo* contêm cristais muito pequenos de grafita. O negro de fumo, que é produzido pelo aquecimento de hidrocarbonetos gasosos até cerca de 1.000°C na ausência de ar, é usado para reforçar a borracha, em pigmentos e tintas de impressão, como a tinta desta página. O *carbono ativo*, também conhecido como "*carvão ativado*", é formado por grânulos de carbono microcristalino. Ele é produzido pelo aquecimento do lixo orgânico na ausência de ar e, então, processado para aumentar a porosidade. A grande área específica de sua superfície (cerca de 2.000 $m^2 \cdot g^{-1}$) de carbono poroso indicam-no para a remoção de impurezas orgânicas de líquidos e de gases por adsorção. Ele é usado em purificadores de ar, máscaras contra gases e filtros de água de aquários. O carbono ativado é usado em larga escala nas estações de purificação de água, na remoção de compostos orgânicos da água potável.

Podemos entender as diferenças nas propriedades dos alótropos do carbono pelo estudo de suas estruturas. A grafita é formada por camadas planas de átomos de carbono, em hibridação sp^2, em arranjo hexagonal (Fig. 14.30). Os elétrons são livres para se mover de um átomo de carbono para outro, através da rede π deslocalizada formada pelos orbitais *p* não-hibridados de cada átomo de carbono. Essa rede espalha-se por todo o plano. Por causa da deslocalização dos elétrons, a grafita é um sólido preto, lustroso e bom condutor elétrico. Por isso a grafita é usada como condutor na indústria e como eletrodo nas células eletroquímicas e baterias. A propriedade de ser escorregadia, que é resultado da facilidade com que as camadas deslizam umas sobre as outras quando impurezas estão presentes, conduz ao uso como lubrificante e como "mina" nas lapiseiras. A grafita encontrada na natureza é o resultado de mudanças que ocorreram em antigos depósitos de matéria orgânica. A grafita pura é produzida na indústria pela passagem de corrente elétrica elevada por cilindros de coque (o resíduo sólido da destilação destrutiva do carvão).

No diamante, cada átomo de carbono tem hibridação sp^3 e liga-se tetraedricamente a seus quatro vizinhos com todos os elétrons em ligações σ (Fig. 14.31). O diamante é um sólido rígido,

(a)

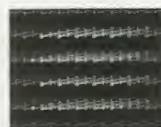
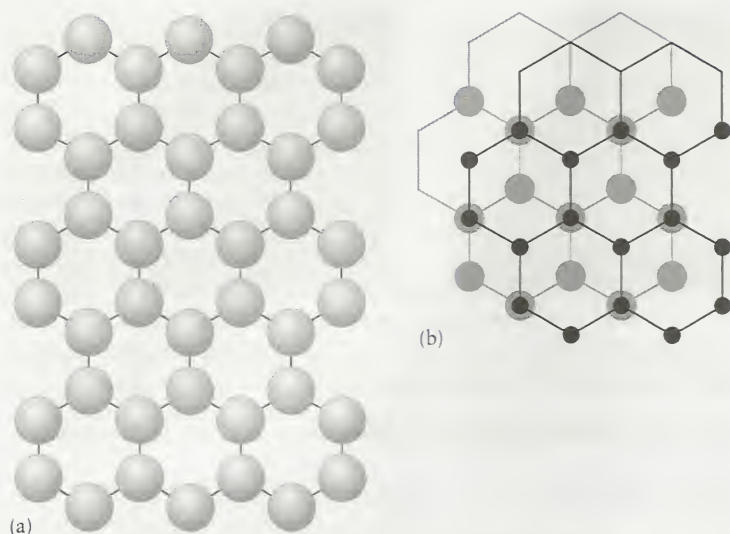
(b)

Como a distância entre as camadas de grafita se comparam com a distância entre os átomos na mesma camada?

FIGURA 14.30 (a) A grafita consiste de planos de hexágonos superpostos. (b) Arranjo ABAB de empacotamento dos planos adjacentes. Só mostramos o esquema de ligações σ. As ligações π estão acima e abaixo dos planos. Na presença de impurezas, os planos podem deslizar facilmente uns sobre os outros. A grafita é boa condutora de eletricidade nos planos, porém nem tanto no sentido perpendicular aos planos.

Media Link Animação Figura 14.30 Grafita

transparente e isolante elétrico. É a substância mais dura conhecida e o melhor condutor de calor, sendo cerca de cinco vezes melhor condutor do que o cobre. Estas duas últimas propriedades o tornam o abrasivo ideal, pois ele pode riscar todas as outras substâncias e o calor gerado pelo atrito é rapidamente retirado.

Na natureza, o diamante é encontrado incrustado em uma rocha mole chamada quimberlita. Essa rocha cresce em colunas desde as profundezas da Terra, onde os diamantes se formam sob pressões elevadas. Um dos métodos usados para fabricar diamantes industriais sintéticos recria as condições geológicas que produzem os diamantes naturais. A grafita é comprimida sob pressões superiores a 80 kbar e temperaturas acima de 1.500°C (Fig. 14.32). Pequenas quantidades de metais, como crômio e ferro, são adicionadas à grafita. Imagina-se que os metais fundidos dissolvem a grafita e quando eles se resfriam depositam-se cristais de diamante, que são menos solúveis no metal fundido do que a grafita. A maior parte dos diamantes sintéticos é feita pela decomposição térmica do metano. Nessa técnica, os átomos de carbono depositam-se em uma superfície fria na forma de grafita e diamante. Entretanto, como os átomos de hidrogênio produzidos na decomposição reagem mais rapidamente com a grafita para formar hidrocarbonetos voláteis, sobrevive uma quantidade maior de diamante do que de grafita.

Os químicos ficaram muito surpresos quando moléculas de carbono em forma de bolas de futebol foram identificadas em 1985, particularmente porque elas podem até mesmo ser mais abundantes do que a grafita e o diamante! A molécula C_{60} (10) é chamada de *buckminsterfullereno*, em homenagem ao arquiteto norte-americano R. Buckminster Fuller, com cujos domos geodésicos elas se parecem. No intervalo de 2 anos, os cientistas tiveram sucesso em cristalizá-las: as amostras sólidas são chamadas de *fuleritas* (Fig. 14.33). Essas moléculas abriram a perspectiva de um novo campo da química. Por exemplo, o interior da molécula C_{60} é suficientemente grande para abrigar um átomo de outro elemento e os químicos agora estão muito ocupados em preparar uma nova Tabela Periódica desses átomos empacotados. Os *fulerenos* são membros

A estrutura do diamante é descrita como sendo semelhante à estrutura do gelo. Em que as duas estruturas são semelhantes? Em que elas são diferentes?

FIGURA 14.31 Estrutura do diamante. Os átomos de carbono têm hibridação sp^3. Cada átomo forma ligações σ tetraédricas com seus quatro vizinhos. Esse padrão repete-se em todo o cristal e explica a dureza do diamante.

Media Link Animação Figura 14.31 Diamante

FIGURA 14.32 Diagrama de fases do carbono, mostrando as regiões de fases estáveis.

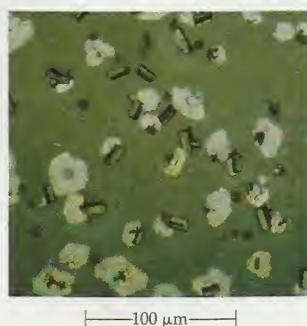



FIGURA 14.33 Pequenos cristais de fulerita, nos quais as moléculas do *buckmisterfullereno* são empacotadas em uma estrutura compacta.

de uma família de moléculas que lembram (e incluem) os *buckminsterfullerenos*. Eles se formam em chamas com muita fumaça e nas gigantes vermelhas (estrelas com baixa temperatura superficial e grandes diâmetros), de forma que o universo deve conter grande quantidade deles.

A grafita e o diamante são redes sólidas insolúveis em todos os solventes, exceto alguns metais líquidos. Os fulerenos, entretanto, que são moleculares, podem ser dissolvidos em solventes apropriados (como o benzeno). O *buckminsterfullereno* forma uma solução marrom avermelhada. Por enquanto, a fulerita tem pouco uso, mas alguns derivados de fulerenos têm grande potencial. Por exemplo, o K_3C_{60} é um supercondutor abaixo de 18 K, e outros compostos parecem ser ativos contra o câncer e doenças como a AIDS.

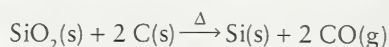
10 *Buckmisterfullereno*, C_{60}

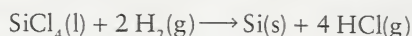
Uma forma de carbono fibroso recentemente descoberta é formada por tubos concêntricos com paredes semelhantes a lâminas de grafita enroladas em cilindros. Essas minúsculas estruturas, chamadas de *nanotubos*, formam fibras fortes e condutoras que têm grande área superficial. Em conseqüência, elas têm propriedades pouco usuais muito promissoras (Quadro 14.1)

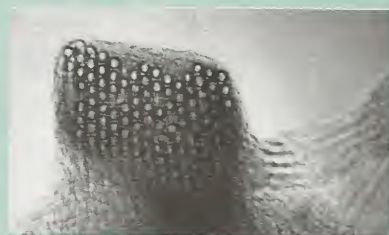
O carbono tem uma série importante de alótropos: o diamante, a grafita e os fulerenos.

14.17 Silício, Germânio, Estanho e Chumbo

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre. Ocorre em grande quantidade nas rochas na forma de *silicatos*, compostos que contêm o íon silicato, SiO_3^{2-}, e como sílica, SiO_2, na areia (Fig. 14.34). O silício puro é obtido da *quartzita*, uma forma granular do *quartzo*, pela redução com carbono de alta pureza em um forno de arco elétrico:

$$SiO_2(s) + 2\,C(s) \xrightarrow{\Delta} Si(s) + 2\,CO(g)$$

O produto cru é exposto ao cloro para formar o tetracloreto de silício, que é então destilado e reduzido com hidrogênio até uma forma mais pura do elemento:

$$SiCl_4(l) + 2\,H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4\,HCl(g)$$

QUADRO 14.1 Fronteiras da Química: Células a Combustível

Imagine uma minúscula pipeta com apenas alguns nanômetros de diâmetro que pode ser usada para injetar um fármaco em uma única célula, ou fios muito finos e unidades semicondutoras em um microprocessador tão pequeno que não pode ser visto a olho nu. Pense, então, em enormes conjuntos formados por essas mesmas fibras liliputianas torcidas em cordas tão fortes e flexíveis que são capazes de suportar pontes e edifícios à prova de terremotos. Essas são somente algumas das surpreendentes aplicações previstas para os *nanotubos*, finíssimos cilindros feitos de nitreto de boro ou de carbono.

Conjunto de nanotubos que formou uma "corda". O material que o rodeia na fotografia é formado por fulerenos e outras estruturas de carbono.

Em 1991, um grupo de cientistas identificou os primeiros nanotubos de carbono. Eles selaram dois cilindros de grafita dentro de uma vasilha com gás hélio e passaram uma descarga elétrica de um cilindro para o outro. A maior parte de uma das varas evaporou, mas daquele inferno algumas estruturas maravilhosas emergiram (veja as ilustrações). Além das minúsculas esferas de 60 átomos de carbono, chamadas como *buckminsterfullerenos* – conhecidas desde 1985 – nanotubos ocos, compridos e perfeitamente lineares foram também detectados.

Este modelo de nanotubo de carbono mostra que ele é formado por muitos tubos concêntricos. Estruturas com camadas sucessivas, como esta, são muito fortes.

A estrutura de ligação dos tubos foi identificada como sendo semelhante à da grafita. Pode-se imaginar os nanotubos como folhas estreitas de um milhão de átomos de carbono, ou mais, ligados entre si em anéis de seis átomos semelhantes aos do benzeno, lembrando telas de galinheiro, enroladas em cilindros muito compridos com apenas 1–3 nm de diâmetro.

Os nanotubos de carbono conduzem eletricidade devido à estrutura estendida de ligações π deslocalizadas que vão de um extremo do tubo ao outro. Ao longo do eixo do tubo, a condutividade é suficientemente alta para ser considerada metálica. Os tubos são muito resistentes e a resistência à tensão paralela ao eixo do tubo é a mais alta já medida em qualquer material. Como a densidade é muito baixa, a razão força/massa é 40 vezes a do

(a) (b) (c)

FIGURA 14.34 Três formas comuns de sílica (SiO_2): (a) quartzo; (b) quartzita e (c) cristobalita. As partes pretas da amostra de cristobalita são obsidiana, uma rocha vulcânica que contém sílica. A areia consiste, em grande parte, de pequenos pedaços de quartzo impuro.

Para ser usado em semicondutores, uma nova purificação do silício é necessária. Em um dos processos, faz-se crescer um grande monocristal puxando-se lentamente um cilindro sólido do elemento fundido. O silício é, então, purificado por **refinamento por zona**, no qual uma zona quente fundida é levada de uma ponta para a outra da amostra cilíndrica, arrastando junto as impurezas (Fig. 14.35). O resultado é o silício "ultrapuro", que tem menos de um átomo de impureza por bilhão de átomos Si. Uma outra técnica é a decomposição do silano, SiH_4, por uma descarga elétrica. Esse método produz uma forma amorfa de silício, com um conteúdo significativo de hidrogênio. O *silício amorfo* é usado em equipamentos fotovoltaicos, que produzem eletricidade a partir da luz solar.

O germânio era desconhecido até 1886 e teve a distinção de ter sido predito por Mendeleev antes da descoberta (veja o Quadro 1.2). Ele é recuperado da poeira das chaminés das indústrias de processamento de minerais de zinco (nos quais ocorre como impureza). Ele é usado principalmente – e de forma crescente – na indústria de semicondutores.

aço! Isso pode parecer surpreendente, no início, porque não associamos a grafita a uma grande resistência. Entretanto, a grafita forma folhas planas, não tubos. Pense na flexibilidade de uma folha de papel. Você teria dificuldade em mantê-la de pé sobre uma aresta. Mas, se você enrolá-la em um cilindro apertado, ela forma uma estrutura resistente que fica em pé e pode suportar um peso relativamente grande.

O nitreto de boro forma nanotubos com propriedades diferentes das dos nanotubos de carbono. A condutividade elétrica dos nanotubos de carbono varia de metálica a semicondutora, dependendo de fatores como o diâmetro do tubo. Entretanto, os nanotubos de boro têm características elétricas estáveis, que não dependem do diâmetro do tubo. Eles têm uma energia de banda razoavelmente larga e, por isso, são considerados semicondutores fracos. Os nanotubos de carbono crescem até serem "fechados" por ligações com outro elemento ou por anéis de cinco átomos. Os anéis de cinco átomos enrugam a estrutura, formando curvas ao longo do comprimento do tubo e domos nas suas pontas. No caso dos nanotubos de BN, entretanto, os anéis de cinco átomos não podem se formar, porque eles envolveriam ligações boro-boro ou nitrogênio-nitrogênio de alta energia. Assim, os nanotubos de BN são fechados por um átomo de um metal como, por exemplo, o tungstênio.

Sua grande resistência e condutividade levaram ao uso de nanotubos em componentes eletrônicos submicroscópicos, como transistores. A rigidez dos dois tipos de nanotubos pode também permitir seu uso como molde para outros elementos. Por exemplo, eles podem ser preenchidos com chumbo quente para a construção de fios de chumbo com o diâmetro de um átomo.

A grande área superficial, devida à natureza altamente porosa dos nanotubos, significa que átomos de gás são facilmente adsorvidos na superfície interna dos tubos. Os nanotubos que carregam moléculas de hidrogênio poderiam vir a ser um meio de armazenamento de alta densidade de entalpia para veículos movidos a hidrogênio (veja o Quadro 12.1). Esse tipo de material poderia resolver um obstáculo importante no uso de hidrogênio nas pilhas a combustível – o problema de um meio compacto e seguro de armazenamento de hidrogênio. O hidrogênio adsorvido nos nanotubos poderia ser armazenado em um volume muito menor do que o necessário para armazenar o gás.

Como Você Poderia Contribuir?

A descoberta dos nanotubos e outras nanoestruturas abriu um novo e excitante campo de pesquisa. Mas que outras formas são possíveis e que outros materiais formariam nanotubos? Para encontrá-los, será preciso predizer o efeito de diferentes configurações. Existem também muitos problemas experimentais a serem resolvidos. Por exemplo, como você poderia formar uma conexão elétrica em um nanotubo? Métodos de síntese de nanotubos, na quantidade necessária para estudar as aplicações em larga escala das armações de nanotubos também têm de ser desenvolvidos.

Exercícios Relacionados: 14.98 e 14.115

Leitura complementar: S. Borman, "Nanotubes," *Chemical and Engineering News*, 16, 2002, pp. 45–46. R. F. Service, "Atom-scale research gets real," *Science*, vol. 290, 2.000, pp. 1524–1531. B. I. Yakobson R. E. Smalley, "Fullerene nano-tubes: C1.000.000 and beyond," *American Scientist*, July–August, 1997, pp. 324–337.

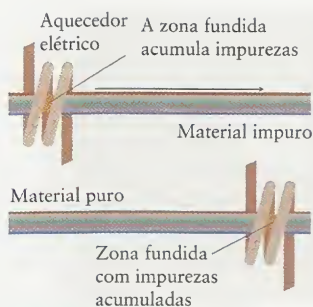
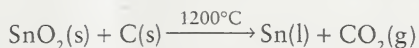
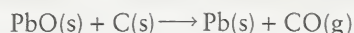
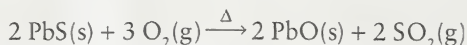



FIGURA 14.35 Na técnica de refinamento de zona, uma zona fundida é deslocada repetidamente de uma ponta a outra de uma amostra sólida. As impurezas se acumulam na zona.

O estanho e o chumbo são obtidos muito facilmente de seus minerais e são conhecidos desde a antiguidade. O estanho ocorre principalmente na forma do mineral *cassiterita*, SnO_2, e é obtido pela redução com carbono, em 1.200°C:

$$SnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{1200°C} Sn(l) + CO_2(g)$$

O principal minério de chumbo é a *galena*, PbS. Ela é aquecida ao ar para conversão em PbO. Posteriormente, faz-se a redução do óxido com coque:

$$2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g)$$

$$PbO(s) + C(s) \longrightarrow Pb(s) + CO(g)$$

O estanho é caro e não muito forte, mas é resistente à corrosão. Seu uso principal está na deposição, que é responsável por cerca de 40% do seu consumo. O estanho é também usado na produção de ligas como bronze (com o cobre) e peltre (com antimônio e cobre).

A durabilidade (a inércia química) e a maleabilidade do chumbo o tornam útil na indústria da construção. A inércia do chumbo sob condições normais pode ser atribuída à apassivação

QUADRO 14.2 O que Isso Tem a Ver com... o Meio Ambiente?

O Efeito Estufa

A cada ano, nosso planeta recebe do Sol energia radiante mais do que suficiente para cobrir todas as nossas necessidades. Cerca de 55% da radiação solar é refletida ou é usada em processos naturais. Os restantes 45% são convertidos em movimentos térmicos (calor), a maior parte dos quais escapa como radiação infravermelha entre 4 e 50 μm.

O *efeito estufa* é a retenção dessa radiação infravermelha por certos gases da atmosfera. O resultado é o aquecimento da Terra, como se o planeta inteiro estivesse cercado por uma enorme estufa*. O oxigênio e o nitrogênio que, juntos, formam aproximadamente 99% da atmosfera, não absorvem radiação infravermelha, porém o vapor de água e o CO_2 absorvem. Ainda que esses gases representem apenas cerca de 1% da atmosfera, eles retêm radiação suficiente para aumentar cerca de 33°C a temperatura da Terra. Sem esse efeito estufa natural, a temperatura média da superfície da Terra seria bem inferior ao ponto de congelamento da água.

Os gases de "estufa" mais importantes são o vapor de água, o dióxido de carbono, o metano, o óxido de dinitrogênio (óxido nitroso), o ozônio e certos cloro-fluoro-carbonos. A água é o mais importante deles. Ela absorve fortemente próximo de 6,3 μm e em comprimentos de onda superiores a 12 μm, como se pode ver na ilustração. O dióxido de carbono da atmosfera absorve cerca da metade da radiação infravermelha de comprimento de onda 14-16 μm (veja o gráfico, à direita).

A linha contínua mostra a intensidade da radiação infravermelha em vários comprimentos de onda que seriam perdidas pela Terra na ausência do efeito estufa. A linha descontínua mostra a intensidade da radiação emitida. O comprimento de onda máximo da radiação absorvida por cada gás de "estufa" está indicado.

Acredita-se que a concentração do vapor de água na atmosfera permanece constante, mas que a concentração de alguns outros gases de "estufa" está subindo. Do ano 1000, ou antes, até cerca de 1750, a concentração de CO_2 na atmosfera permaneceu razoavelmente constante em cerca de 280 ± 10 partes por milhão por volume (ppmv). Desde então, a concentração de CO_2 aumentou 28%, alcançando 360 ppmv (veja o gráfico na próxima página, à esquerda). A concentração de metano, CH_4, mais do que dobrou durante este tempo e está agora em seu nível mais elevado em 160.000 anos. Estudos de bolsas de ar presas no gelo da Antártica mostraram que mudanças da concentração do dióxido de carbono e do metano da atmosfera, nos últimos 160.000 anos, se correlacionam bem com mudanças da temperatura da superfície do globo. O aumento das concentrações de dióxido de carbono e metano é, portanto, causa de preocupação.

De onde vem o CO_2 adicional? As atividades humanas são as responsáveis. Uma parte é gerada pelo aquecimento e decomposição de $CaCO_3$ na fabricação do cimento (veja a Seção 14.10). Grandes quantidades de CO_2 são também liberadas para a atmosfera devido ao desmatamento, que envolve a queima de grandes áreas de vegetação. Entretanto, a maior parte vem da queima de combustíveis fósseis, que começou a ser praticada em grande escala após 1850. O metano adicional vem principalmente da indústria de petróleo e da agricultura.

A temperatura da superfície da Terra está aumentando 0,10-0,15°C por década (veja o gráfico na próxima página, à direita). Se as presentes tendências de crescimento da população e do uso de energia continuarem, lá pela metade do século XXI a concentração de CO_2 na atmosfera atingirá o dobro do valor anterior à Revolução Industrial. Quais seriam as prováveis conseqüências da duplicação da concentração de CO_2?

*O mecanismo de aquecimento de uma estufa é diferente. O vidro não só inibe a perda da radiação infravermelha como mantém o ar quente no interior da estufa.

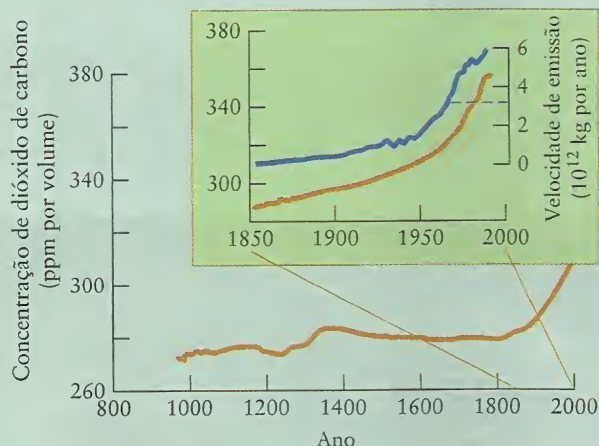
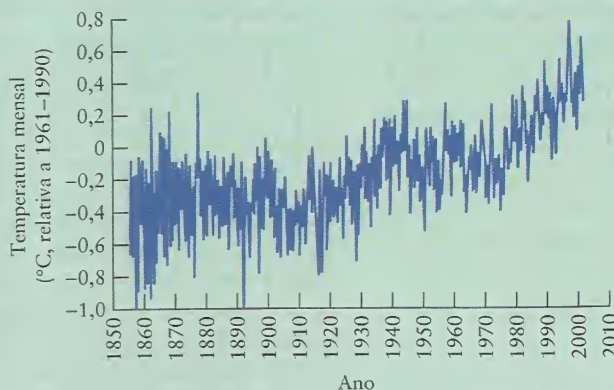
de sua superfície por óxidos, cloretos e sulfatos (veja a Seção 12.14). Vasilhas de chumbo apassivado podem ser usadas para transportar ácido sulfúrico concentrado a quente, mas não o ácido nítrico, porque o nitrato de chumbo é solúvel. Outra propriedade importante do chumbo é sua alta densidade, que o torna útil como bloqueador de radiação. Isso ocorre porque ele tem um grande número de elétrons que absorvem radiação de alta energia. Hoje em dia, o chumbo é usado, principalmente, em eletrodos de baterias recarregáveis (veja a Seção 12.15).

O caráter metálico cresce significativamente de cima para baixo no Grupo 14/IV.

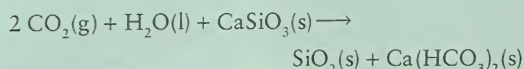
14.18 Óxidos de Carbono

Já encontramos neste texto o dióxido de carbono, CO_2, muitas vezes. Ele se forma quando a matéria orgânica queima na presença de excesso de ar e durante a respiração dos animais. Ele ocorre normalmente na atmosfera, mas recentemente aumentou a preocupação generalizada e justificável com o acréscimo de dióxido de carbono na atmosfera, devido à queima de combustíveis fósseis, que pode estar contribuindo para o aquecimento global (veja o Quadro 14.2).

O Painel Intergovernamental da Mudança do Clima (IPCC) é uma organização de cientistas que estão estudando essas alterações atmosféricas e as prováveis mudanças de clima que podemos esperar. A estimativa mais conservadora do IPCC, em 2001, é que em 2100 a atmosfera da Terra sofrerá um aquecimento de 3°C, com um aumento de cerca de 0,5 m no nível do mar. Um aumento de 3°C parece pequeno, porém a temperatura durante a última idade do gelo foi apenas 6°C menor do que hoje. Além disso, a *velocidade* do aquecimento será provavelmente mais alta do que em qualquer momento dos últimos 10.000 anos. Mudanças rápidas do clima podem ter efeitos destrutivos em muitos ecossistemas da Terra.

Projeções computadorizadas da concentração de CO_2 atmosférico para os próximos 200 anos predizem um forte aumento. Somente metade do CO_2 liberado pelos humanos é absorvido pelos sistemas naturais da Terra. A outra metade aumenta a concentração de CO_2 atmosférico cerca de 1,5 ppmv por ano. Duas conclusões podem ser tiradas desses fatos. Primeiramente, mesmo se as emissões de CO_2 fossem reduzidas aos níveis de 1990 e mantidas constantes, a concentração de CO_2 na atmosfera continuaria a crescer cerca de 1,5 ppmv por ano no próximo século. Em segundo lugar, para manter o CO_2 na concentração atual de 360 ppmv, teríamos de reduzir o consumo de combustível fóssil a 50% imediatamente.

Concentração de dióxido de carbono na atmosfera nos últimos 1000 anos, determinado por medidas em gases retidos no gelo. A linha azul mostra a emissão de CO_2.

Mudança média da temperatura da superfície da Terra entre 1985 e 2002, em comparação com a temperatura média durante 1961-1990.

Alternativas aos combustíveis fósseis, como o hidrogênio, foram exploradas no Quadro 6.2 e na Seção 14.3. O carvão, que é essencialmente carbono, pode ser convertido em combustíveis com uma proporção menor de carbono. Sua conversão em metano, por exemplo, reduziria as emissões de CO_2 por unidade de energia. Também poderíamos colaborar com a natureza, acelerando a absorção de carbono pelos processos naturais do ciclo do carbono. Uma solução proposta é bombear o CO_2 produzido para o fundo do oceano, onde ele se dissolveria para formar ácido carbônico e íons bicarbonato. O dióxido de carbono também pode ser removido dos gases de exaustão das usinas de força passando-os por uma suspensão de silicato de cálcio em água para produzir produtos sólidos inofensivos:

$$2\,CO_2(g) + H_2O(l) + CaSiO_3(s) \longrightarrow SiO_2(s) + Ca(HCO_3)_2(s)$$

Exercícios Relacionados: 14.103-14.105

Leitura Complementar: M. Hoffert et al., "Advanced technology paths to global climate stability: Energy for a greenhouse planet," *Science*, vol. 298, 2002, pp. 981–987. J. Houghton, *Global Warming: The Complete Briefing* (New York: Cambridge University Press, 1997). F. W. Zwiers and A. J. Weaver, "The causes of 20th century warming," *Science*, vol. 290, 2000, pp. 2081–2083. The United States Environmental Protection Agency Global Warming Web site: http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/

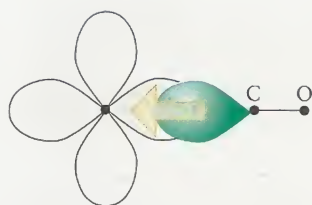
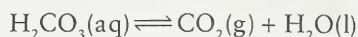
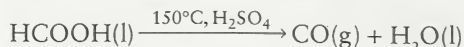
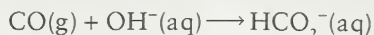



FIGURA 14.36 O monóxido de carbono pode se ligar a um átomo de metal do bloco *d* de duas maneiras: (a) usando o par isolado do átomo de C para formar uma ligação σ e (b) usando seu orbital π antiligante vazio para aceitar os elétrons doados pelo orbital *d* do átomo de metal.

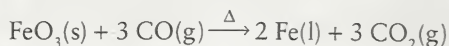
O dióxido de carbono é o anidrido ácido do ácido carbônico, H_2CO_3, que se forma por dissolução do gás em água. Entretanto, nem todas as moléculas dissolvidas reagem para formar o ácido e uma solução de dióxido de carbono em água é uma mistura em equilíbrio de CO_2, H_2CO_3, HCO_3^- e uma quantidade muito pequena de CO_3^{2-}. As bebidas carbonatadas são feitas usando-se pressões parciais elevadas de CO_2 para produzir altas concentrações de dióxido de carbono em água. Quando a pressão parcial de CO_2 é reduzida pela remoção da tampa ou do selo da garrafa, o equilíbrio desloca-se de H_2CO_3 para CO_2 e o líquido entra em efervescência:

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l)$$

Produz-se monóxido de carbono, CO, quando o carbono ou um composto orgânico queima em um ambiente com pouco ar, como acontece em cigarros e em motores de automóveis mal regulados. Ele é produzido comercialmente como gás de síntese pela reação de reforma (Seção 14.3). O monóxido de carbono é o anidrido formal do ácido fórmico, HCOOH, e o gás pode ser produzido no laboratório pela desidratação do ácido fórmico com ácido sulfúrico concentrado a quente:

$$HCOOH(l) \xrightarrow{150°C,\ H_2SO_4} CO(g) + H_2O(l)$$

Embora o inverso dessa reação não possa ser obtido diretamente, o monóxido de carbono reage com íons hidróxido em álcali quente para produzir os íons formato:

$$CO(g) + OH^-(aq) \longrightarrow HCO_2^-(aq)$$

O monóxido de carbono é um gás incolor, inodoro, inflamável, quase insolúvel e muito tóxico, que condensa em um líquido incolor a –90°C. Ele não é muito reativo, em grande parte porque sua entalpia de ligação (1.074 $kJ \cdot mol^{-1}$) é maior do que a de qualquer outra molécula. Entretanto, ele é uma base de Lewis e o par de elétrons isolado do átomo de carbono forma ligações covalentes com os átomos do bloco *d* e com íons. O monóxido de carbono é, também, um ácido de Lewis, porque seu orbital π antiligante vazio pode aceitar densidade eletrônica de um metal (Fig. 14.36). Esse caráter dual torna o monóxido de carbono muito útil na formação de complexos, e numerosas carbonilas de metais são conhecidas (veja a Seção 16.3). A formação de complexos é também responsável pela toxicidade do monóxido de carbono. Ele se liga mais fortemente do que o oxigênio à hemoglobina e impede que ela aceite oxigênio do ar nos pulmões. Como resultado, a vítima sufoca-se.

Como pode ser oxidado, o monóxido de carbono é um redutor. Ele é usado na produção de um certo número de metais, principalmente o ferro em fornalhas (veja a Seção 16.13):

$$FeO_3(s) + 3\,CO(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g)$$

O carbono tem dois importantes óxidos, o dióxido de carbono e o monóxido de carbono. O primeiro é o anidrido ácido do ácido carbônico, o ácido gerador dos hidrogenocarbonatos e dos carbonatos.

14.19 Óxidos de Silício: Silicatos

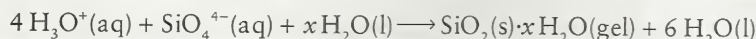
A *sílica*, SiO_2, é uma rede sólida e dura, insolúvel em água. Ela ocorre naturalmente como quartzo e como areia, que é formada por pequenos fragmentos de quartzo e é normalmente colorida de marrom dourado pelas impurezas de óxido de ferro. Algumas pedras preciosas e semipreciosas são formadas por sílica impura (Fig. 14.37). O *sílex* é a sílica colorida de preto por impurezas de carbono.

FIGURA 14.37 Formas impuras de sílica: ametista (à esquerda), em que a cor deve-se às impurezas de Fe^{3+}, ágata (centro) e ônix (direita).

A sílica deve sua dureza à estrutura em rede de ligações covalentes. Na sílica pura, cada átomo de silício está no centro de um tetraedro de átomos de oxigênio e cada átomo O dos vértices é compartilhado por dois átomos de Si (11). Assim, cada tetraedro contribui com um átomo Si e $4 \times \frac{1}{2} = 2$ átomos O para o sólido, que tem fórmula empírica SiO_2. A estrutura do quartzo é complicada. Ela é construída a partir de cadeias helicoidais de unidades SiO_4 enroladas umas sobre as outras. Sob aquecimento, em torno de 1.500°C, a estrutura muda para outro arranjo, o do mineral *cristobalita* (Fig. 14.38). Essa estrutura é mais fácil de descrever: os átomos de silício são arranjados como os átomos de carbono no diamante, mas na cristobalita um átomo O fica entre cada par de átomos Si vizinhos.

11 Uma unidade An SiO_4

O *ácido metassilícico*, H_2SiO_3 e o *ácido ortossilícico*, H_4SiO_4, são também ácidos fracos. Entretanto, quando uma solução de ortossilicato de sódio é acidificada, ocorre precipitação de sílica gelatinosa e não de H_4SiO_4:

$$4\,H_3O^+(aq) + SiO_4^{4-}(aq) + x\,H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s)\cdot x\,H_2O(gel) + 6\,H_2O(l)$$

Depois de ser lavada, seca e transformada em grãos, essa *sílica gel* tem área superficial específica muito alta (cerca de 700 $m^2\cdot g^{-1}$) e é útil como agente secante, como suporte para catalisadores, no empacotamento de colunas de cromatografia e como isolante térmico.

Os silicatos podem ser vistos como arranjos variados de oxiânions tetraédricos de silício, nos quais cada ligação Si—O tem considerável caráter covalente. As diferenças de propriedades entre os vários silicatos relacionam-se ao número de cargas negativas de cada tetraedro, ao número de átomos O dos vértices compartilhados com outros tetraedros e à maneira pela qual as cadeias e folhas de tetraedros se unem. As diferenças entre as estruturas internas desses sólidos de redes muito regulares levam a uma ampla variedade de materiais, de pedras preciosas a fibras.

Os silicatos mais simples, os *ortossilicatos*, são construídos com íons SiO_4^{4-}. Eles não são muito comuns, mas incluem o mineral *zircão*, $ZrSiO_4$, que é usado como um substituto para o diamante em bijuterias. Os *piroxênios* formam cadeias de unidades SiO_4, com dois átomos de oxigênio dos vértices sendo compartilhados por unidades vizinhas (Fig. 14.39). A unidade repetitiva é o íon metassilicato, SiO_3^{2-}. A neutralidade elétrica é fornecida por cátions regularmente espaçados ao longo da cadeia. Os piroxênios incluem o *jade*, $NaAl(SiO_3)_2$.

As cadeias de unidades silicato podem ligar-se para formar estruturas em escada que incluem a *tremolita*, $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$. A tremolita é um dos minerais fibrosos conhecidos como *asbesto*, que podem suportar extremo calor (Fig. 14.40). Sua qualidade fibrosa reflete o modo como as escadas de unidades SiO_4 se acomodam, mas podem facilmente ser separadas. Devido a sua alta resistência ao fogo, as fibras de asbesto foram muito usadas como isolantes térmicos em edifícios. Entretanto, essas fibras podem alojar-se nos tecidos dos pulmões e cicatrizes de tecido fibroso formam-se em torno, dando origem à asbestose e aumentando a suscetibilidade ao câncer de pulmão. Em alguns minerais, os tetraedros de SiO_4 ligam-se entre si para formar folhas. Um

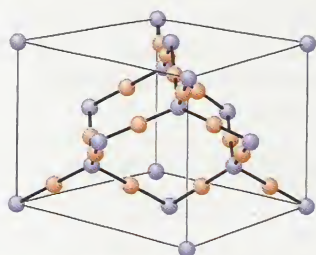



FIGURA 14.38 A estrutura da cristobalita é semelhante à do diamante, exceto pelo fato de um átomo O (vermelho claro) ficar entre cada dois átomos Si (roxo). Mostramos o arranjo em torno de cada átomo Si na estrutura **11**.

O
O⁻
Si

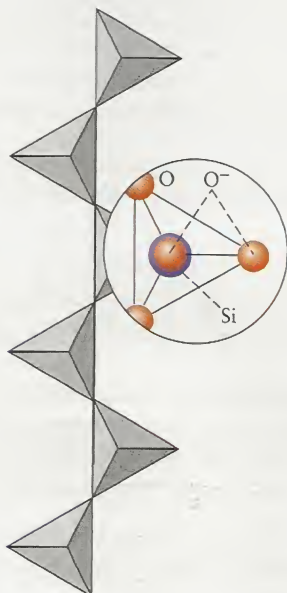



FIGURA 14.39 Unidade estrutural básica dos minerais chamados de piroxênios. Cada tetraedro é uma unidade SiO_4 (como na estrutura **11**) e cada vértice compartilhado representa um átomo O compartilhado (vermelho no destaque, em que um átomo O fica diretamente sobre um átomo Si). Os dois átomos O não-compartilhados têm uma carga negativa cada um.

FIGURA 14.40 Os minerais comumente chamados de asbestos (da palavra grega "não-inflamável") são fibrosos porque são formados por cadeias longas baseadas em tetraedros de SiO_4 ligados por átomos de oxigênio compartilhados.

FIGURA 14.41 A mica, um aluminossilicato, cliva em folhas transparentes que têm pontos de fusão elevados. Essas propriedades permitem seu uso como janelas em fornos.

FIGURA 14.42 O mineral granito é uma mistura de mica, quartzo e feldspato.

exemplo é o *talco*, um silicato de magnésio hidratado, $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$. O talco é leve e escorregadio porque as folhas de silicato deslizam umas sobre as outras.

Ocorrem estruturas mais complexas (e mais comuns) com alguns dos íons Si^{4+}, dos silicatos, sendo substituídos por íons Al^{3+} para formar os *aluminossilicatos*. A carga positiva que falta é fornecida por cátions suplementares. Esses cátions são responsáveis pelas diferenças nas propriedades entre o silicato talco e o aluminossilicato *mica* (Fig 14.41). Uma forma de mica é $KMg_3(Si_3AlO_{10})(OH)_2$. Nesse mineral, as folhas de tetraedros são unidas por íons K^+. Embora ele clive facilmente em camadas transparentes, quando as folhas são separadas, a mica não é escorregadia como o talco. As folhas de mica são usadas como janelas em fornos.

Os *feldspatos* são aluminossilicatos nos quais mais da metade do silício(IV) é substituída por alumínio(III). Eles são os silicatos mais abundantes na Terra e são o componente principal do *granito*, uma mistura comprimida de mica, quartzo e feldspato (Fig. 14.42). Quando alguns dos cátions localizados entre as camadas no cristal são retirados dessas rochas expostas ao ambiente, a estrutura desfaz-se em argila, um dos mais importantes componentes inorgânicos do solo. Um feldspato típico tem fórmula $KAlSi_3O_8$. O ataque por dióxido de carbono e água pode ser descrito pela equação

$$2\,KAlSi_3O_8(s) + 2\,H_2O(l) + CO_2(g) \longrightarrow K_2CO_3(aq) + Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 4\,SiO_2(s)$$

O carbonato de potássio é solúvel e pode ser lavado, mas o aluminossilicato permanece como argila. *Cimentos* são obtidos quando os aluminossilicatos são cozidos com pedra calcária e outros minerais e depois solidificados (veja a Seção 14.10).

Os silicones são materiais sintéticos formados por cadeias longas —O—Si—O—Si— com as posições de ligação restantes do silício sendo ocupadas por grupos orgânicos, como o grupo metila, $—CH_3$ (Fig. 14.43). Os silicones são usados em tecidos à prova de água, porque os átomos de oxigênio ligam-se ao tecido, deixando os grupos metila hidrofóbicos (que repelem a água) para fora, como minúsculos guarda-chuvas na superfície do tecido.

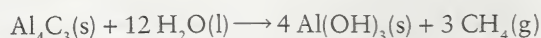
FIGURA 14.43 Uma estrutura típica de silicone. Os grupos hidrocarboneto dão à substância a propriedade de repelir a água. Observe a semelhança entre esta estrutura e a dos piroxênios puramente inorgânicos na Fig. 14.39.

As estruturas dos silicatos baseiam-se em unidades tetraédricas SiO_4 com diferentes cargas negativas e números diferentes de átomos O compartilhados.

14.20 Outros Compostos Importantes do Grupo 14/IV

O carbono é o único elemento do grupo 14/IV que forma ânions. Existem três classes de carbetos: os carbetos salinos (carbetos com propriedades de sais), os carbetos covalentes e os carbetos intersticiais.

Os *carbetos salinos* formam-se mais comumente com os metais do Grupo 1 e 2, alumínio e alguns outros metais. Os metais do bloco *s* formam carbetos salinos quando seus óxidos são aquecidos com carbono. Os ânions presentes nos carbetos salinos são C_2^{2-} ou C^{4-}. Todos os carbetos C^{4-}, que são chamados de *metanetos*, produzem metano e o correspondente hidróxido em água:

$$Al_4C_3(s) + 12\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Al(OH)_3(s) + 3\,CH_4(g)$$

Essa reação mostra que o íon metaneto é uma base de Brønsted muito forte. A espécie C_2^{2-} é o *íon acetileto*, e os carbetos que o contêm são chamados de acetiletos. O íon acetileto é, também, uma base de Brønsted forte, e os acetiletos reagem com água para produzir etino (acetileno, o ácido conjugado do íon acetileto) e o hidróxido correspondente. O carbeto de cálcio, CaC_2, é o carbeto salino mais comum.

Os *carbetos covalentes* incluem o carbeto de silício, SiC, que é vendido como *carborundum*:

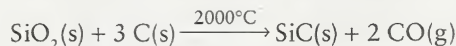
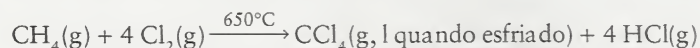
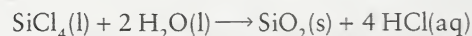
$$SiO_2(s) + 3\,C(s) \xrightarrow{2000°C} SiC(s) + 2\,CO(g)$$

O carbeto de silício puro é incolor, mas as impurezas de ferro normalmente dão cor preta aos cristais. O carborundum é um excelente abrasivo, porque é muito duro, com uma estrutura semelhante à do diamante, que se quebra em pedaços com arestas cortantes (Fig. 14.44).

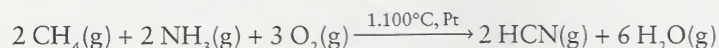
FIGURA 14.44 Cristais de carborundum, mostrando as arestas pontiagudas que dão à substância o seu poder abrasivo.

Os *carbetos intersticiais* são formados pela reação direta de um metal do bloco *d* com o carbono, em temperaturas superiores a 2.000°C. Nesses compostos, os átomos de carbono ocupam buracos entre os átomos de metal, como fazem os átomos H no caso dos hidretos metálicos (Fig. 14.9). Aqui, entretanto, os átomos de carbono unem os metais em uma estrutura rígida, levando a substâncias muito duras, com ponto de fusão acima de 3.000°C. O carbeto de tungstênio, WC, é usado nas superfícies cortantes de brocas, e o carbeto de ferro, Fe_3C, é um importante componente do aço.

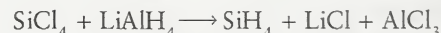
Os elementos do Grupo 14 formam tetracloretos moleculares líquidos. O menos estável é o $PbCl_4$, que se decompõe a $PbCl_2$, sólido, ao ser aquecido em 50°C, aproximadamente. O tetracloreto de carbono, CCl_4, (tetracloro-metano), foi muito usado como solvente industrial. Agora, entretanto, que seu caráter carcinogênico é conhecido, ele é usado principalmente como matéria-prima para a fabricação dos clorofluorcarbonetos. O tetracloreto de carbono é formado pela ação do cloro sobre o metano:

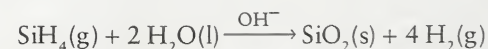
$$CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \xrightarrow{650°C} CCl_4(g,\text{l quando esfriado}) + 4\,HCl(g)$$

O silício reage diretamente com o cloro para formar o tetracloreto de silício, $SiCl_4$ (vimos essa reação na Seção 14.17, como uma etapa da purificação do silício). Esse composto difere muito do CCl_4 porque ele reage fortemente com a água, como ácido de Lewis, aceitando o par isolado de elétrons de H_2O:

$$SiCl_4(l) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4\,HCl(aq)$$

O íon cianeto, CN^-, é a base conjugada do cianeto de hidrogênio, HCN. Esse ácido é produzido pelo aquecimento de amônia, metano e ar na presença de um catalisador de platina:

$$2\,CH_4(g) + 2\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{1.100°C,\,Pt} 2\,HCN(g) + 6\,H_2O(g)$$

Os cianetos são bases de Lewis fortes que formam muitos complexos com os íons de metais do bloco *d*. Eles também são famosos como venenos. Quando ingeridos, eles se combinam com certas moléculas de proteínas – os citocromos – envolvidas na transferência de elétrons e no fornecimento de energia às células, e a vítima morre.

Como o carbono liga-se facilmente a ele mesmo, existem muitos hidrocarbonetos (veja a Seção C). O silício forma um número muito menor de compostos com o hidrogênio, os *silanos*. O mais simples deles é o silano, SiH_4, o análogo do metano. O silano é formado pela ação do hidreto de alumínio e lítio sobre os halogenetos de silício em éter:

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

O silano é muito mais reativo do que o metano e se inflama em contato com o ar. Entretanto, ele resiste à água pura, formando SiO_2 quando traços de base estão presentes:

$$SiH_4(g) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{OH^-} SiO_2(s) + 4\,H_2(g)$$

Os silanos mais complicados, como o SiH_3—SiH_2—SiH_3, o análogo do propano, decompõem-se quando em repouso.

TESTE 14.6A Explique por que a grafita pode conduzir eletricidade mas o diamante não.

[*Resposta*: A grafita tem um arranjo de ligações π pelo qual os elétrons podem se deslocalizar. No diamante, os elétrons estão localizados em ligações σ.]

TESTE 14.6B Explique por que SiH_4 reage com água que contém íons OH^- e isso não acontece com CH_4.

O carbono forma carbetos iônicos com os metais do Grupo 1 e 2, carbetos covalentes com ametais e carbetos intersticiais com os metais do bloco d. Os compostos de silício são mais reativos do que os compostos de carbono. Eles podem agir como ácidos de Lewis.

IMPACTO SOBRE OS MATERIAIS

Durante sua vida, mudanças extraordinárias ocorrerão pela ação da tecnologia moderna. Essas mudanças se tornarão possíveis pelo desenvolvimento de materiais avançados, especialmente os vidros e as cerâmicas. As fibras ópticas – que já são importantes na comunicação – controlarão nossos computadores. Nossos automóveis serão mais leves e econômicos.

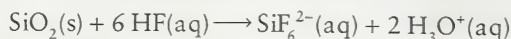
14.21 Vidros

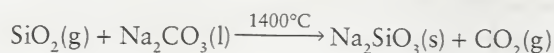
O uso crescente de fibras ópticas para a construção de redes de telecomunicações em banda larga levou a avanços consideráveis na tecnologia da fabricação de vidros. Um **vidro** é um sólido iônico com estrutura amorfa que lembra a de um líquido. Os vidros têm estrutura em rede baseada em um óxido de ametal, normalmente a sílica, SiO_2, fundida juntamente com óxidos de metais que agem como "modificadores de rede" e alteram o arranjo das ligações do sólido.

Na fabricação de vidro, a sílica na forma de areia é aquecida até cerca de 1.600°C. Óxidos metálicos, de estrutura MO (em que M é um cátion de metal), são adicionados à sílica. Quando a mistura se funde, muitas ligações Si—O quebram-se e a estrutura ordenada dos cristais é perdida. Quando o material fundido é resfriado, as ligações Si—O formam-se novamente, porém o retículo cristalino não é restaurado, porque alguns átomos de silício ligam-se ao íon O^{2-} dos óxidos de metal para dar grupos —Si—O^-—M^+, que substituem algumas ligações —Si—O—Si— originalmente presentes na sílica pura. Os vidros de silicato são em geral transparentes e duráveis, e podem ser moldados na forma de folhas planas, soprados para formar garrafas ou moldados na forma desejada. As fibras ópticas são feitas puxando-se uma fibra fina a partir de um cilindro de vidro opticamente puro, aquecido até amolecer. A fibra é, então, revestida com plástico (Figura 14.45).

Cerca de 90% de todos os vidros fabricados combinam óxidos de sódio e de cálcio com sílica para formar o *vidro de cal-soda*. Esse tipo de vidro, que é usado para janelas e garrafas, contém cerca de 12% de Na_2O, preparado pela ação do calor sobre o carbonato de sódio (a soda) e 12% de CaO (a cal). A redução das proporções de soda e cal, e a adição de 16% de B_2O_3, leva a um *vidro de borossilicato*, como o Pyrex. Como os vidros de borossilicato não se expandem muito quando aquecidos, eles resistem ao aquecimento e resfriamento rápidos, sendo usados como pratos que vão ao forno e becheres de laboratório.

O vidro resiste ao ataque da maior parte dos reagentes. Entretanto, a sílica do vidro reage com a base de Lewis forte F^- do ácido fluorídrico para formar íons fluoro-silicato:

$$SiO_2(s) + 6\,HF(aq) \longrightarrow SiF_6^{2-}(aq) + 2\,H_3O^+(aq)$$

O vidro é, também, atacado pela base de Lewis OH^- do hidróxido de sódio fundido e quente e pelo íon O^{2-} do ânion carbonato do carbonato de sódio fundido e quente:

$$SiO_2(g) + Na_2CO_3(l) \xrightarrow{1400°C} Na_2SiO_3(s) + CO_2(g)$$

O processo pelo qual a sílica é removida do vidro pelos íons F^- (de HF), OH^- e CO_3^{2-} é chamado *gravação*.

Os vidros de silicato têm estruturas amorfas, produzidas pela adição de sais que alteram a estrutura cristalina. Eles podem ser atacados por bases fortes e por ácido fluorídrico.

FIGURA 14.45 Fibras de vidro, como estas, com o diâmetro de um fio de cabelo humano, são usadas nas redes de comunicação em que grande quantidade de informação deve ser transmitida em um tempo curto.

14.22 Cerâmicas

Muitos materiais utilizados nas tecnologias mais avançadas são feitos de argila comum. A maior parte das argilas comerciais são óxidos de silício, alumínio e magnésio. O *caulim* contém

principalmente a caulinita, um aluminossilicato de alumínio que pode ser obtido em uma forma razoavelmente livre das impurezas de ferro que dão cor marrom a certas argilas; logo, ele é branco. Outras argilas, entretanto, contêm os óxidos de ferro que dão a cor laranja das telhas de terracota e potes de flores. A aparência de um floco de argila reflete sua estrutura interna, que lembra uma pilha desarrumada de papéis (Fig. 14.46). Folhas de unidades tetraédricas de silicato ou unidades octaédricas de óxidos de alumínio ou magnésio são separadas por camadas de moléculas de água que ligam as camadas de flocos. Cada floco de argila é rodeado por uma camada dupla de íons que separam os flocos por repulsão das cargas de mesmo nome que estão em flocos diferentes. A repulsão permite que os flocos deslizem uns sobre os outros e conferem à argila alguma flexibilidade em resposta à pressão. Como resultado, as argilas podem ser facilmente moldadas. Quando a argila é cozida em um forno, ela perde água, e ligações químicas muito fortes se estabelecem entre os flocos para formar o material duro e resistente que chamamos de "cerâmica" e usamos em tijolos, telhas e potes. Grandes quantidades de caulim, que é usado para fabricar cerâmicas como as porcelanas e louças, são utilizadas no revestimento de papéis (como o desta página) para conferir uma superfície lisa e não-absorvente.

FIGURA 14.46 As camadas de partículas de argila podem ser vistas nesta micrografia. Como as superfícies dessas camadas têm cargas de mesmo nome, elas se repelem e se deslocam umas em relação às outras, tornando a argila mole e maleável.

Uma **cerâmica** é um material inorgânico que foi endurecido por aquecimento em temperaturas elevadas. Um material cerâmico é normalmente muito duro, insolúvel em água e estável à corrosão e a altas temperaturas. Essas características são a razão de sua importância. Embora muitas cerâmicas tendam a ser quebradiças, elas podem ser usadas em temperaturas altas sem enfraquecer, sendo resistentes à deformação. As cerâmicas são freqüentemente óxidos de elementos que estão no limite entre os metais e os ametais, porém os óxidos de metais *d* e alguns compostos de boro e silício com carbono e nitrogênio são também materiais cerâmicos. Muitas cerâmicas são isolantes elétricos, mas algumas são semicondutoras e outras são supercondutoras (veja o Quadro 5.2).

Muitas cerâmicas de aluminossilicatos são fabricadas pelo aquecimento de argilas de aluminossilicatos para retirar a água inclusa entre as camadas de tetraedros. Esse procedimento dá uma massa heterogênea e rígida de pequenos cristais ligados pela sílica vítrea. A *porcelana da China* é feita de caulim e pó de ossos, como ligante para reforçar a cerâmica.

O óxido de alumínio na forma de corundum é responsável por cerca de 80% das cerâmicas avançadas usadas em aplicações de alta tecnologia. Sua dureza, rigidez, condutividade térmica, estabilidade em temperaturas elevadas e capacidade de isolamento elétrico a tornam adequada para muitas aplicações, inclusive como base para as micropastilhas de computadores. O corundum é preparado a partir de Al_2O_3 pulverizado disperso em líquido. Os grânulos que se formam na dispersão são comprimidos em um molde e sinterizados (aquecidos em temperaturas elevadas até endurecer). Formas de cristais simples de óxido de alumínio são conhecidas e grandes safiras em cristal simples, que derivam sua cor de impurezas de ferro e titânio, são aumentadas para aplicações especiais como microscópios acústicos e como janelas resistentes ao calor em mísseis que localizam calor.

O desafio apresentado pelo corundum e muitas outras cerâmicas é encontrar um modo de superar sua fragilidade. Um caminho seguido em algumas cerâmicas de dióxido de silício é o *processo sol-gel*. Nesse processo, um composto orgânico de silício é dissolvido em água e polimerizado em uma estrutura de rede. Quando o gel se forma, muitas ligações cruzadas ocorrem. Essas ligações cruzadas formam uma matriz forte e rígida que quase não têm as pequenas fissuras que iniciam o processo de fragmentação da cerâmica. Se o solvente é removido em temperatura alta e baixa pressão, forma-se um *aerogel*, uma espuma sólida sintética que tem densidade próxima à do ar, mas é um bom isolante (Fig. 14.47).

Outra maneira de reforçar a cerâmica é criar um material *compósito*. Flocos de materiais muito fortes e duros, como o diboreto de titânio, TiB_2, são dispersos pelo material cerâmico. Assim, mesmo se uma rachadura se forma, ela não se propaga além do primeiro floco encontrado.

FIGURA 14.47 Um aerogel é uma espuma de cerâmica. Sua baixa densidade e baixa condutividade térmica, combinadas com sua grande dureza, fazem com que ela seja um material isolante ideal. Aqui, uma pequena peça protege três lápis de cera do calor da chama. Aerogéis foram usados para isolar o veículo enviado a Marte, o Mars Rover.

A estabilidade dos materiais cerâmicos em temperaturas elevadas permite seu uso em revestimento de fornos, e despertou o interesse para motores cerâmicos de automóveis, que poderiam assim suportar superaquecimento. Atualmente, um automóvel típico contém cerca de 35 kg de material cerâmico que incluem velas, sensores de pressão e vibração, cabos de freio, conversores catalíticos e isolantes térmicos e elétricos. Algumas células a combustível usam um eletrólito sólido poroso, a zircônia, ZrO_2, que contém uma pequena quantidade de óxido de cálcio. Esse material é um isolante eletrônico; logo, os elétrons não fluem através dele, mas os íons óxido sim.

As cerâmicas são materiais inorgânicos endurecidos por aquecimento.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Predizer e explicar as tendências das propriedades e fórmulas dos elementos do grupo principal.
- ❑ 2 Descrever os nomes, as propriedades e as reações dos principais compostos de hidrogênio com os elementos dos Períodos 1 a 3 nos Grupos 1, 2, 13/III e 14/IV.
- ❑ 3 Descrever e escrever as equações balanceadas das principais reações usadas na produção de hidrogênio e dos elementos dos Períodos 1 a 3 nos Grupos 1, 2, 13/III e 14/IV.
- ❑ 4 Descrever os principais usos do hidrogênio, do sódio, do potássio, do berílio, do magnésio, do boro, do alumínio, do carbono e do silício.
- ❑ 5 Descrever as reações dos metais alcalinos com água e com ametais.
- ❑ 6 Distinguir os alótropos do carbono pelas suas estruturas e mostrar como elas afetam as propriedades.
- ❑ 7 Explicar as diferenças de reatividade entre os compostos de carbono e de silício.
- ❑ 8 Distinguir as principais estruturas de silicatos e descrever suas propriedades.
- ❑ 9 Descrever a natureza e propriedades dos vidros e das cerâmicas.

EXERCÍCIOS

Tendências Periódicas

Estes exercícios são uma revisão dos princípios estudados no Capítulo 1. Veja também os Exercícios 1.77 a 1.90.

14.1 Diga qual é o átomo mais volumoso em cada um dos seguintes pares: (a) carbono, oxigênio; (b) lítio, berílio; (c) índio, telúrio; (d) bromo, iodo.

14.2 Diga qual é o átomo mais volumoso em cada um dos seguintes pares: (a) tálio, chumbo; (b) arsênio, bismuto; (c) germânio, estanho; (d) alumínio, boro.

14.3 Diga qual é o átomo mais eletronegativo em cada um dos seguintes pares: (a) enxofre, fósforo; (b) selênio, telúrio; (c) sódio, césio; (d) silício, oxigênio.

14.4 Diga qual é o átomo mais eletronegativo em cada um dos seguintes pares: (a) potássio, rubídio; (b) germânio, bromo; (c) oxigênio, selênio; (d) alumínio, silício.

14.5 Organize os seguintes elementos na ordem crescente da primeira energia de ionização: cloro, bromo, iodo.

14.6 Organize os seguintes elementos na ordem crescente da primeira energia de ionização: nitrogênio, arsênio, bismuto.

14.7 Que átomo tem a maior afinidade eletrônica: cloro, bromo ou iodo?

14.8 Que átomo tem a maior afinidade eletrônica: arsênio, flúor ou enxofre?

14.9 Qual dos seguintes átomos tem a maior polarizabilidade: nitrogênio, oxigênio ou antimônio?

14.10 Qual dos seguintes átomos tem a maior polarizabilidade: germânio, bromo ou estanho?

14.11 Qual é a maior distância de ligação: (a) a distância Na–Cl no cloreto de sódio ou a distância K–Cl no cloreto de potássio; (b) a distância Na–O no óxido de sódio ou a distância Mg–O no óxido de magnésio; (c) a distância Tl–Cl no cloreto de tálio(I) ou no cloreto de tálio(III)?

14.12 Quais dentre as seguintes ligações você esperaria que fossem as mais longas: (a) a distância Sn—Cl em $SnCl_2$ ou em $SnCl_4$; (b) a distância Cl—O em ClO^- ou em ClO_2^-; (c) a distância N—H em NH_3 ou a distância P—H em PH_3?

Tendências nas Ligações

14.13 Escreva a equação balanceada da reação entre o potássio e o hidrogênio.

14.14 Escreva a equação balanceada da reação entre o cálcio e o hidrogênio.

14.15 Classifique cada um dos seguintes compostos como hidreto salino, molecular ou metálico: (a) LiH; (b) NH_3; (c) HBr; (d) UH_3.

14.16 Classifique cada um dos seguintes compostos como hidreto salino, molecular ou metálico: (a) B_2H_6; (b) SiH_4; (c) CaH_2; (d) PdH_x, $x < 1$.

14.17 Diga, no caso dos seguintes óxidos, se o composto é ácido, básico ou anfotérico: (a) NO_2; (b) Al_2O_3; (c) $B(OH)_3$; (d) MgO.

14.18 Diga, no caso dos seguintes óxidos, se o composto é ácido, básico ou anfotérico: (a) Li_2O; (b) Tl_2O_3; (c) Sb_2O_3; (d) SO_3.

14.19 Dê a fórmula do anidrido formal de cada ácido: (a) H_2CO_3; (b) $B(OH)_3$.

14.20 Dê a fórmula do ácido que corresponde a cada um dos seguintes anidridos formais: (a) N_2O_5; (b) P_4O_{10}; (c) SeO_3.

Hidrogênio

14.21 Escreva a equação química balanceada de (a) a hidrogenação do etino (acetileno, C_2H_2) a eteno (C_2H_4) pelo hidrogênio (dê o número de oxidação dos átomos de carbono do reagente e do produto); (b) a reação de deslocamento (algumas vezes chamada de reação de deslocamento de gás de água, WGSR); (c) a reação do hidreto de bário com água.

14.22 Escreva a equação química balanceada de (a) a reação entre o hidreto de sódio e a água; (b) a formação do gás de síntese; (c) a hidrogenação do eteno, $H_2C{=}CH_2$, e dê o número de oxidação dos átomos de carbono do reagente e do produto; (d) a reação do magnésio com o ácido clorídrico.

14.23 Use o Apêndice 2A para determinar (a) a entalpia padrão; (b) a entropia padrão; (c) a energia livre padrão, em 25°C, da reação de reforma do metano.

14.24 Use o Apêndice 2A para determinar (a) a entalpia padrão; (b) a entropia padrão; (c) a energia livre padrão, em 25°C, da reação de deslocamento.

14.25 Identifique os produtos e escreva a equação balanceada da reação do hidrogênio com (a) cloro; (b) sódio; (c) fósforo; (d) cobre metálico.

14.26 Identifique os produtos e escreva a equação balanceada da reação do hidrogênio com (a) nitrogênio; (b) flúor; (c) césio; (d) íons cobre(II).

14.27 (a) Calcule o potencial máximo que poderia ser produzido em uma célula a combustível que usa a reação entre hidrogênio e oxigênio em solução em água nas condições padrão. (b) Que problemas técnicos teriam de ser resolvidos na construção de uma célula desse tipo?

14.28 (a) Calcule o potencial máximo que poderia ser produzido em uma célula a combustível que usa a reação entre o lítio e íons Cu^{2+} em solução em água nas condições padrão. (b) Que problemas técnicos teriam de ser resolvidos na construção de uma célula desse tipo?

Grupo 1: Metais Alcalinos

14.29 Explique por que o lítio difere dos outros elementos do Grupo 1 em suas propriedades físicas e químicas. Dê dois exemplos para apoiar sua explicação.

14.30 (a) Escreva a configuração dos elétrons de valência dos átomos dos metais alcalinos. (b) Explique, em termos da configuração eletrônica e das energias de ionização, por que os metais alcalinos são agentes redutores fortes.

14.31 Escreva a equação química da reação entre (a) lítio e oxigênio; (b) lítio e nitrogênio; (c) sódio e água; (d) superóxido de potássio e água.

14.32 Escreva a equação química da reação entre (a) potássio e oxigênio; (b) óxido de sódio e água; (c) lítio e ácido clorídrico; (d) césio e iodo.

14.33 O carbonato de sódio é muitas vezes fornecido na forma do deca-hidrato, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Que massa desse sólido deve ser usada para preparar 500. mL de uma solução 0,135 M $Na_2CO_3(aq)$?

14.34 O metal sódio é produzido na eletrólise de cloreto de sódio fundido pelo processo de Downs (Seção 12.13). Determine (a) a energia livre padrão da reação $2\ NaCl(s) \rightarrow 2\ Na(s) + Cl_2(g)$ e (b) a corrente necessária para produzir 400. g de sódio em 4,0 h.

Grupo 2: Metais Alcalino-terrosos

14.35 Escreva a equação da reação entre o magnésio e a água quente.

14.36 Complete a seguinte equação:

$$Ba(s) + H_2(g) \rightarrow$$

14.37 CaO e BaO são, às vezes, usados como agentes secantes de solventes orgânicos, como a piridina, C_5H_5N. O agente secante e o produto da reação de secagem são insolúveis em solventes orgânicos. (a) Escreva a equação química balanceada que corresponde à reação da secagem do solvente. (b) Determine, no caso do CaO, a energia livre padrão da reação de secagem.

14.38 Quando o mineral dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ é aquecido, ele perde dióxido de carbono e forma uma mistura de óxido de metal e carbonato de metal. Que óxido se forma, CaO ou MgO? Que carbonato permanece, $CaCO_3$ ou $MgCO_3$? Justifique sua resposta.

14.39 Prediga e explique a tendência da força, como agentes redutores, dos metais do Grupo 2.

14.40 Explique a tendência decrescente, de cima para baixo no grupo, da entalpia de retículo dos cloretos do Grupo 2.

14.41 Alumínio e berílio têm uma relação diagonal. Compare as equações químicas da reação do alumínio com hidróxido de sódio em água e a reação do berílio com hidróxido de sódio em água.

14.42 Escreva a equação química de (a) a preparação industrial do magnésio metálico a partir do cloreto de magnésio da água do mar; (b) a ação da água sobre o metal cálcio.

14.43 Prediga os produtos de cada uma das seguintes reações e balanceie as equações:
(a) $Mg(OH)_2 + HCl(aq) \rightarrow$
(b) $Ca(s) + H_2O(l) \rightarrow$
(c) $BaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$

14.44 Prediga os produtos de cada uma das seguintes reações e balanceie as equações:
(a) $Mg(s) + Br_2(l) \rightarrow$
(b) $BaO(s) + Al(s) \rightarrow$
(c) $CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow$

14.45 (a) Escreva a estrutura de Lewis do $BeCl_2$ e do $MgCl_2$. Como a estrutura do $BeCl_2$ difere da do $MgCl_2$ (b) Diga qual é o ângulo esperado para a ligação Cl—Be—Cl. (c) Que orbitais híbridos são usados na ligação no $BeCl_2$?

14.46 O $BeCl_2$ existe, na fase gás, como um dímero que forma pontes cloro-átomo como as do dímero do $AlCl_3$. Desenhe a estrutura de Lewis do dímero do $BeCl_2$ e diga quais são as cargas formais dos átomos.

14.47 Que massa de etino é produzida quando 25,0 g de CaC_2 reagem com 25,0 mL de água?

14.48 (a) Calcule o calor liberado quando 25 kg de cal viva (óxido de cálcio), a quantidade necessária para produzir 500. kg de ferro, reagem com água. (b) Descreva um processo químico que poderia converter a cal apagada (hidróxido de cálcio) em cal viva.

Grupo 13/III: A família do boro

14.49 Escreva a equação balanceada da preparação industrial do alumínio a partir de seu óxido.

14.50 Escreva a equação balanceada da preparação industrial do boro impuro.

14.51 Complete e balanceie as seguintes equações simplificadas:
(a) $B_2O_3(s) + Mg(l) \rightarrow$
(b) $Al(s) + Cl_2(g) \rightarrow$
(c) $Al(s) + O_2(g) \rightarrow$

14.52 Complete e balanceie as seguintes equações simplificadas:
(a) $Al_2O_3(s) + OH^-(aq) \rightarrow$
(b) $Al_2O_3(s) + H_3O^+(aq) + H_2O(l) \rightarrow$
(c) $B(s) + NH_3(g) \rightarrow$

14.53 Identifique um uso para (a) $AlCl_3$; (b) α-alumina; (c) $B(OH)_3$.

14.54 Identifique um uso para (a) BF_3; (b) $NaBH_4$; (c) $Al_2(SO_4)_3$.

14.55 Sugira uma estrutura de Lewis para B_4H_{10} e diga quais são as cargas formais dos átomos. *Sugestão*: Existem quatro pontes B—H—B.

14.56 Pode-se obter BF pela reação entre BF_3 e B, em temperatura alta e pressão baixa. (a) Determine a configuração eletrônica da molécula em termos dos orbitais moleculares ocupados e calcule a ordem da ligação. (b) CO é isoeletrônico com BF. Qual é a diferença entre os orbitais moleculares das duas moléculas?

14.57 Qual é a massa de alumínio que pode ser produzida pelo processo Hall em um período de 12,0 h, usando uma corrente de 3,0 MA?

14.58 A produção anual de alumínio nos Estados Unidos, no ano 2000, foi 3,6 Mt ($1\ Mt = 1{,}0 \times 10^9$ kg). Que massa de carbono, perdido no anodo das células de eletrólise, foi necessária para a produção dessa quantidade de alumínio pelo processo Hall?

14.59 (a) A energia livre de formação padrão do $Tl^{3+}(aq)$ é +215 $kJ \cdot mol^{-1}$, em 25°C. Calcule o potencial padrão do par Tl^{3+}/Tl. (b) Será que o Tl^+ sofre desproporcionação em água?

14.60 O potencial padrão do par Al^{3+}/Al é −1,66 V. Calcule a energia livre padrão de formação de $Al^{3+}(aq)$. Explique as diferenças entre as energias livres padrão de formação de $Tl^{3+}(aq)$ (veja o Exercício 14.59) e de $Al^{3+}(aq)$.

Grupo 14/IV: Família do Carbono

14.61 Descreva as fontes de silício e escreva as equações balanceadas das três etapas da preparação industrial do silício.

14.62 Descreva as fontes de carbono e como o carbono pode ser convertido em grafita.

14.63 Compare a hibridação e a estrutura do carbono na grafita e no diamante. Como essas estruturas explicam as propriedades físicas dos dois alótropos?

14.64 Explique por que o tamanho dos átomos de silício não permite que o silício tenha uma estrutura análoga à da grafita.

14.65 Complete e balanceie as equações das seguintes reações:
(a) $SiCl_4(l) + H_2(g) \rightarrow$
(b) $SiO_2(s) + C(s) \rightarrow$
(c) $Ge(s) + F_2(g) \rightarrow$
(d) $CaC_2(s) + H_2O(l) \rightarrow$

14.66 Complete e balanceie as equações das seguintes reações:
(a) $Sn(s) + H_2O(l) +$ excesso $OH^-(aq) \rightarrow$
(b) $C(s) + H_2O(g) \rightarrow$
(c) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow$
(d) $Al_4C_3(s) + H_2O(l) \rightarrow$

14.67 Escreva a estrutura de Lewis do ânion ortossilicato, SiO_4^{4-}, e deduza a carga formal e os números de oxidação dos átomos. Use o modelo VSEPR para predizer a forma do íon.

14.68 Use o modelo VSEPR para estimar o ângulo de ligação Si—O—Si na sílica.

14.69 Determine os valores de $\Delta H_r°$, $\Delta S_r°$ e $\Delta G_r°$ da produção de silício de alta pureza pela reação $SiO_2(s) + 2\ C(s, \text{grafita}) \rightarrow Si(s)2\ CO(g)$, em 25°C, e estime a temperatura na qual a constante de equilíbrio torna-se maior do que 1.

14.70 Determine os valores de $\Delta H_r°$, $\Delta S_r°$ e $\Delta G_r°$ da produção de silício de alta pureza pela reação $2\ CO(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2$, em 25°C, e estime a temperatura na qual a constante de equilíbrio torna-se maior do que 1.

14.71 Determine a massa de HF, como ácido fluorídrico, necessária para retirar 2,00 mg de SiO_2 de uma placa de vidro pela reação $SiO_2(s) + 6\ HF(aq) \rightarrow 2\ H_3O^+(aq) + SiF_6^{2-}(aq)$.

14.72 Explique por que o tetracloreto de silício reage com a água para produzir SiO_2, mas o tetracloreto de carbono não reage com a água.

14.73 Descreva as estruturas de um silicato nas quais o tetraedro de silicato compartilhe (a) um átomo O; (b) dois átomos O.

14.74 Qual é a fórmula empírica de um silicato de potássio no qual o tetraedro de silicato compartilha (a) dois átomos O e forma uma cadeia ou (b) três átomos O e forma uma folha? Em cada caso, existe apenas uma carga negativa em cada átomo O não compartilhado.

Vidros e Cerâmicas

14.75 Que íon poliatômico se forma quando um vidro é corroído por HF?

14.76 Um procedimento típico de gravação de vidros envolve a cobertura da superfície do vidro com uma máscara (uma camada protetora). A máscara é então removida das áreas que deverão ser gravadas, e uma pasta de fluorita e ácido sulfúrico é colocada sobre a superfície. Usando fontes de referência padrão, determine a fórmula química da fluorita e descreva as reações químicas que ocorrem na gravação do vidro.

14.77 Por que não é aconselhável armazenar fluoretos metálicos em vasilhas de vidro?

14.78 Soluções de bases fortes armazenadas em garrafas de vidro reagem lentamente com o recepiente. Escreva a equação balanceada de quatro reações possíveis entre OH^- e SiO_2.

14.79 Por que é desejável remover o ferro das argilas cerâmicas?

14.80 Desenhe uma representação química simples para mostrar como a remoção da água ajuda a transformar os aluminossilicatos em cerâmicas rígidas.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

14.81 Descreva a evidência para a afirmação de que o hidrogênio pode agir como redutor e como oxidante. Dê equações químicas que suportem a sua evidência.

14.82 As reações do lítio com vários agentes oxidantes têm sido examinadas para o uso em baterias. Um caso particularmente bem estudado é o da bateria lítio-enxofre. Determine o potencial que é possível obter em uma bateria que opera com a reação entre Li(s) e S(s).

Media Link

14.83 (a) Use programas, como os do *site* deste livro, para lançar em gráfico o potencial padrão em função do número atômico dos elementos dos Grupos 1 e 2 (use o Apêndice 2B para obter os dados). (b) Que generalizações podem ser deduzidas desse gráfico?

Media Link

14.84 (a) Use programas, como os do *site* deste livro, e dados da Fig. 1.45 e do Apêndice 2B, para lançar em gráfico a energia de ionização em função do potencial padrão dos elementos dos Grupos 1 e 2. (b) Que generalizações podem ser deduzidas desse gráfico?

14.85 (a) Dê o nome dos tipos de reações que ocorrem entre o óxido de cálcio e a sílica em um alto forno. (b) Escreva a equação química de uma reação relacionada que acontece entre o óxido de cálcio e dióxido de carbono.

14.86 Em solução em água, o íon berílio(II) existe na forma de íons $Be(H_2O)_4^{2+}$. Escreva uma equação química que ilustre o caráter ácido deste íon.

14.87 (a) Qual é a fórmula da base conjugada do ácido bórico em água? (b) Escreva uma equação que mostre que $B(OH)_3$ é um ácido em água.

14.88 Organize os elementos alumínio, gálio, índio, tálio, estanho e germânio na ordem crescente de eletronegatividade (ver Fig. 2.12) e na ordem crescente de força de redução.

14.89 (a) Estabeleça as tendências da primeira energia de ionização e dos raios atômicos dos Grupos 13/III e 14/IV, de cima para baixo. (b) Explique essas tendências. (c) Como essas tendências se correlacionam com as propriedades dos elementos?

14.90 (a) Aponte uma razão para as observações de que o metano é estável em solução alcalina em água, mas o silano, SiH_4, reage rapidamente na mesma solução. (b) Escreva a equação química balanceada da reação do silano com a água em uma solução alcalina em água.

14.91 Existe algum suporte químico para o ponto de vista de que o hidrogênio pode ser considerado um membro do Grupo 1? Seria melhor considerar o hidrogênio membro do Grupo 17/VII? Apresente uma evidência para cada ponto de vista.

14.92 Que justificativa existe para considerar o íon amônio análogo de um cátion de metal do Grupo 1? Considere as propriedades como a solubilidade, a carga e o raio. O raio do NH_4^+ é 137 pm.

14.93 Tem sido proposto que a habilidade de um cátion para polarizar ânions é proporcional a sua carga dividida pelo raio (ver Seção 2.14). (a) Use esse critério para organizar os elementos do bloco *s* na ordem crescente de poder de polarização. (b) Os valores resultantes corroboram as relações diagonais nesse bloco?

14.94 As primeiras energias de ionização dos elementos do Grupo 2 decrescem continuamente de cima para baixo no grupo, mas no Grupo 13/III os valores do gálio e do tálio são maiores que o do alumínio. Aponte uma razão.

14.95 O hidrogênio queima em uma atmosfera de bromo para produzir ácido bromídrico. Se 135 mL de gás H_2, a 273 K e 1,00 atm, combinam-se com uma quantidade estequiométrica de bromo e o ácido bromídrico resultante é dissolvido para formar 225 mL de solução em água, qual é a concentração molar da solução de ácido bromídrico resultante?

14.96 As entalpias padrão de formação de $BH_3(g)$ e de diborano, $B_2H_6(8)$, são +100 $kJ \cdot mol^{-1}$e + 36 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente, e as entalpias de formação de B(g) e H(g) são +563 $kJ \cdot mol^{-1}$e +218 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente. (a) Use esses valores para calcular a entalpia média das ligações B—H em cada caso. (b) Imagine que as ligações terminais B—H têm a mesma energia nos dois compostos e estime a entalpia das ligações de três centros B—H—B do diborano. (c) Que ligações você esperaria que fossem mais longas, as ligações B—H terminais ou as ligações de três centros? Explique sua resposta.

14.97 Suponha que a estabilidade dos carbonatos, quando aquecidos, dependa da capacidade do cátion do metal de polarizar o ânion carbonato e remover um íon óxido, liberando dióxido de carbono. Prediga a ordem de estabilidade térmica dos carbonatos dos metais dos Grupos 1 e 2. Comente a provável estabilidade do carbonato de alumínio.

14.98 (a) Qual é a hibridação dos átomos de carbono nos nanotubos de carbono? (b) Nanotubos simples são formados por folhas semelhantes a uma camada de grafita (parecida com a tela de um galinheiro) que foi enrolada e colada nela mesma. Quantos hexágonos devem ser enfileirados (os hexágonos em negrito no seguinte diagrama) na circunferência de um nanotubo para formar um tubo de aproximadamente 1,3 nm de diâmetro? O diagrama mostra a orientação dos hexágonos com respeito à curvatura do nanotubo. O comprimento da ligação C—C nos nanotubos é 142 pm. Veja o Quadro 14.1.

14.99 O nitreto de boro tem duas formas cristalinas, hexagonal e cúbica. Essas formas são semelhantes às formas do carbono, grafita e diamante. (a) Os átomos de nitrogênio do BN formam uma célula unitária cúbica de faces centradas, na qual metade dos buracos tetraédricos intersticiais são ocupados por átomos B (se todos os átomos B e N fossem substituídos por átomos C, o resultado seria a estrutura do diamante). Calcule a densidade do BN cúbico se a aresta da cela unitária for 361,5 pm. (b) Que forma de BN é favorecida em altas pressões, a hexagonal ou a cúbica? A densidade do BN hexagonal é 2,29 $g \cdot cm^{-3}$.

14.100 O cálcio e o estrôncio cristalizam com células unitárias cúbicas de face centrada. Determine qual é o metal mais denso, o cálcio ou o estrôncio, sabendo que seus raios são 197 pm e 215 pm, respectivamente.

14.101 Desenhe diagramas simples de níveis de energia de orbitais moleculares para indicar como as ligações dos hidretos salinos, como NaH ou KH, diferem dos diagramas dos hidretos formados por hidrogênio e um elemento leve do bloco *p*, como o carbono ou o nitrogênio.

14.102 O *buckminsterfullereno*, C_{60}, pode ser hidrogenado, mas, até agora, não se conseguiu preparar o composto de fórmula $C_{60}H_{60}$. A forma mais hidrogenada do C_{60} conhecida é $C_{60}H_{36}$. Apresente uma explicação por que a hidrogenação se interrompe nesse ponto.

14.103 Só ocorre absorção de radiação infravermelha se ocorre mudança do momento de dipolo da molécula durante a vibração. Quais dos seguintes gases encontrados na atmosfera podem absorver energia na região do infravermelho e, portanto, funcionar como gases do efeito estufa: (a) CO; (b) NH_3; (c) CF_4; (d)O_3; (e) Ar? Explique seu raciocínio. Veja o Quadro 14.2.

14.104 O dióxido de carbono absorve energia no infravermelho nos movimentos de deformação angular e linear, que são acompanhados pela mudança do momento de dipolo (originalmente zero). Quais das transições mostradas na Fig. 2b de Técnica Principal 1, que segue o Capítulo 2, pode absorver radiação infravermelha? Explique seu raciocínio. Veja o Quadro 14.2.

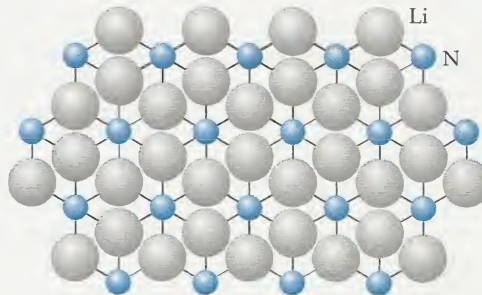
14.105 O metanol, CH_3OH, é um combustível líquido de queima limpa que está sendo desenvolvido como um substituto da gasolina. Calcule o rendimento teórico em quilogramas de CO_2 produzidos na combustão de 1,00 L de metanol (densidade 0,791 $g \cdot cm^{-3}$) e compare-o com os 2,16 kg de CO_2 gerados na combustão de 1,00 L de octano. Qual dos dois combustíveis contribui com mais CO_2 por litro para a atmosfera quando queimado? Que outros fatores você levaria em consideração ao decidir qual dos dois combustíveis usar? Veja o Quadro 14.2.

14.106 A entalpia padrão de formação de $SiCl_4(g)$ é −662,75 $kJ \cdot mol^{-1}$ e sua entropia molar padrão é +330,86 $J \cdot K^{-1}mol^{-1}$. Calcule a temperatura na qual a redução do $SiCl_4(g)$ a Si(g) com gás hidrogênio torna-se espontânea.

Media Link

14.107 (a) Examine as estruturas do diborano, B_2H_6 e do $Al_2Cl_6(g)$, que podem ser encontradas no *site* deste livro. Compare as ligações dos dois compostos. No que elas são semelhantes? (b) Quais são as diferenças, se houver alguma, entre os tipos de ligação formados? (c) Qual é a hibridação do elemento do Grupo 13/III? (d) Será que as moléculas são planares? Se não forem, descreva suas formas.

14.108 A estrutura do Li_3N baseia-se em dois tipos de camadas alternadas. Uma é formada por átomos N rodeados por seis átomos Li. Os átomos Li ligam-se, cada um, a três átomos de nitrogênio, como se pode ver no diagrama. As distâncias Li—N no interior das camadas é igual a 213 pm. Os ângulos de ligação Li—N—Li são iguais a 60° e os ângulos N—Li—N representam 120°.

Li
N

O segundo tipo de camada contém apenas átomos de lítio. Cada átomo de lítio liga-se a dois átomos de nitrogênio ($d_{Li—N}$ = 194 pm) das camadas superior e inferior. Esses ângulos N—Li—N são iguais a 180°. (a) Use essas informações para esquematizar uma célula unitária para a estrutura cristalina do nitreto de lítio. (b) A que sistema cristalino essa estrutura pertence? (c) Quantas fórmulas unitárias de Li_3N estão presentes em cada célula unitária? (d) Determine a densidade do Li_3N, a partir dessa informação.

Media Link

14.109 Uma célula unitária da estrutura da calcita pode ser encontrada no *site* deste livro. Use essa estrutura para determinar (a) o sistema cristalino e (b) o número de fórmulas unitárias presente na célula unitária.

Media Link

14.110 Use o *site* deste livro e examine a estrutura das células unitárias da calcita e da dolomita. (a) O que faz as duas estruturas idênticas? (b) O que as torna diferentes? (c) Onde estão os íons magnésio e cálcio na dolomita?

Media Link

14.111 Quantos íons cálcio, íons sulfato e moléculas de água são encontrados na célula unitária da gipsita (a célula unitária pode ser encontrada no *site* deste livro)? Qual é a fórmula empírica do composto?

14.112 O césio reage com o oxigênio para formar um superóxido, CsO_2, que, por sua vez, reage com CO_2 para produzir oxigênio e Cs_2CO_3. Essa reação é usada em um aparelho de respiração autosuficiente para bombeiros. Que volume de oxigênio (em litros, em 298 K e 1,00 atm) é produzido a partir de 30,0 g de CsO_2 com excesso de CO_2?

14.113 O óxido de chumbo(II), PbO, é um dos óxidos de chumbo mais comuns. Ele existe em duas formas: uma forma tetragonal vermelha (estável na temperatura normal) e uma forma ortorrômbica amarela (estável acima de 448°C). (a) Carbono é usado para produzir o metal chumbo a partir do óxido (PbO) sendo CO_2 um produto. Escreva as semi-reações de oxidação e redução. (b) Quando PbO é aquecido no ar em 400–500°C, forma-se Pb_3O_4. O chumbo reduziu-se ou oxidou-se? Se 5,0 g de PbO se convertem em Pb_3O_4 por aquecimento, que quantidade (em mols) de elétrons é transferida na semi-reação?

14.114 A grafita comum, dita "hexagonal", tem uma estrutura que repete a alternação ABAB... das camadas. A "grafita romboédrica" segue a repetição ABCABC... com a camada C deslocada em relação às outras duas. Esquematize a estrutura da grafita romboédrica.

14.115 O nitreto de boro forma estruturas semelhantes às das várias formas de carbono. BN, por exemplo, é encontrado em folhas que lembram a grafita e em nanotubos. Entretanto, BN não forma esferas semelhantes ao *buckminsterfullereno*. Aponte uma razão para que BN não possa formar esferas. Veja o Quadro 14.1.

Os Elementos: Os Últimos Quatro Grupos Principais

15

Quais São as Idéias Importantes? Como no Capítulo 14, a idéia principal é que as propriedades físicas e químicas dos elementos se repetem periodicamente e que o caráter de ametal fica mais pronunciado para o lado direito da Tabela Periódica.

Por Que Precisamos Estudar este Assunto? Os elementos dos quatro últimos grupos da Tabela Periódica ilustram a rica variedade das propriedades dos ametais e, por isso, demonstram muitos dos princípios da química. Esses elementos incluem alguns que são essenciais para a vida, como o nitrogênio das proteínas, o oxigênio do ar e o fósforo de nossos ossos. Por isso, o conhecimento de suas propriedades nos ajuda a entender os sistemas vivos. Muitos desses elementos são também essenciais para o desenvolvimento dos materiais que estão no centro das novas tecnologias emergentes, como a supercondutividade e as telas de computadores.

O Que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Os pré-requisitos deste capítulo são essencialmente os mesmos do Capítulo 14. Seria uma boa idéia revisar a seção das tendências periódicas, no início do capítulo anterior. Como os ametais formam compostos moleculares, seria útil rever as ligações covalentes, discutidas nos Capítulos 2 e 3. As propriedades dos materiais ametálicos dependem de forças intermoleculares (Seções 5.1-5.5).

Quando você respira, praticamente todos os átomos que inala são de elementos dos quatro últimos grupos da Tabela Periódica. Exceto os gases formados por carbono e hidrogênio, o ar é composto unicamente de elementos dessa parte do bloco *p*, alguns na forma de elementos e outros na forma de compostos. Os elementos do bloco *p* ocorrem em muitos dos compostos responsáveis pela vida. Eles são também usados para criar materiais modernos, fascinantes e úteis, como os supercondutores, materiais eletroluminescentes que brilham quando excitados por uma corrente elétrica, e as cerâmicas de alto desempenho.

Podemos entender a grande variedade de propriedades dos elementos dos Grupos 15/V a 18/VIII pelo exame de suas as estruturas atômicas. À direita da Tabela Periódica, as configurações eletrônicas são tais que faltam poucos elétrons para preencher a camada de valência e atingir a configuração de um gás nobre, e a carga nuclear efetiva é alta. Em conseqüência, a química dos elementos é dominada pelas altas energias de ionização e – excluídos os gases nobres – as altas eletronegatividades. Quando os elementos dessa parte da Tabela Periódica formam compostos com outros ametais, eles compartilham elétrons para formar ligações covalentes. O caráter de metal aumenta de cima para baixo em cada grupo, mas o único elemento que é considerado um metal, nessa região, é o bismuto, no final do Grupo 15/V. O arsênio, o antimônio, o telúrio e o polônio são metalóides.

A estrutura geral deste capítulo é a mesma do Capítulo 14. Trabalharemos sistematicamente com os elementos restantes do grupo principal. Como fizemos no capítulo anterior, chamaremos a atenção para as tendências periódicas, a produção dos elementos e as propriedades e aplicações dos elementos e seus compostos importantes.

GRUPO 15/V: FAMÍLIA DO NITROGÊNIO

Os átomos dos elementos do Grupo 15/V têm configuração dos elétrons de valência ns^2np^3 (Tabela 15.1). As propriedades químicas e físicas dos elementos variam bruscamente nesse grupo, do gás nitrogênio, quase inerte, passando pelo fósforo, um ametal mole, que é tão reativo em contato com o ar que entra em ignição, até os importantes materiais semicondutores arsênio e

TABELA 15.1 Elementos do Grupo 15/V
Configuração de valência: ns^2np^3

Z	Nome	Símbolo	Massa molar ($g{\cdot}mol^{-1}$)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g{\cdot}cm^{-3}$) em 25°C	Forma normal*
7	nitrogênio	N	14,01	–210	–196	1,04‡	gás incolor
15	fósforo	P	30,97	44	280	1,82	ametal branco ou vermelho
33	arsênio	As	74,92	613s†	—	5,78	metalóide cinzento
51	antimônio	Sb	121,76	631	1750	6,69	metalóide branco-azula lustroso
83	bismuto	Bi	208,98	271	1650	8,90	metal branco-rosado

**Forma normal* significa a aparência e o estado do elemento, em 25°C e 1 atm.
†O símbolo s significa que o elemento sublima.
‡Para o líquido no ponto de ebulição.

antimônio, e o bismuto, com caráter forte de metal (Fig. 15.1). Os estados de oxidação dos elementos do Grupo 15/V variam de –3 a +5, mas somente o nitrogênio e o fósforo são encontrados em todos os estados de oxidação possíveis.

Lavoisier denominou o elemento *azoto*, que significa "sem vida". Ironicamente, sabemos agora que não existiria vida, como a conhecemos, sem o nitrogênio.

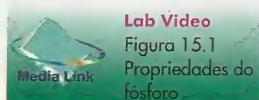
15.1 Elementos do Grupo 15/V

O nitrogênio é raro na crosta terrestre, mas o elemento nitrogênio é o principal componente de nossa atmosfera (76% em massa). Essa abundância do nitrogênio elementar não é comum em nosso sistema solar. Como a atmosfera de Marte tem apenas 2,6% de nitrogênio, a colonização de Marte dependeria da existência de rochas contendo nitrogênio na crosta do planeta. A atmosfera de Vênus tem 96% de dióxido de carbono, o restante sendo praticamente nitrogênio. A atmosfera de Júpiter é rica em amônia, mas os planetas distantes são tão frios que a amônia encontra-se condensada. Mesmo o nitrogênio condensaria em Urano, Netuno e Plutão, onde as temperaturas médias da superfície estão abaixo de –196°C.

Para crescer, as plantas necessitam nitrogênio. Entretanto, elas não podem usar diretamente o nitrogênio, devido à energia da ligação $N \equiv N$ (944 $kJ{\cdot}mol^{-1}$) que torna o gás nitrogênio quase tão inerte como os gases nobres. Para poder ser usado pelos organismos, o nitrogênio deve primeiro ser "fixado", isto é, combinado com outros elementos para formar compostos mais úteis. Uma vez fixado, o nitrogênio pode ser convertido em outros compostos, usados como remédios, fertilizantes, explosivos e plásticos. O relâmpago converte parte do nitrogênio em óxidos, que a chuva arrasta para o interior do solo. Algumas bactérias também fixam o nitrogênio nos nódulos das raízes do trevo, feijão, ervilha, alfalfa e outros legumes (Fig. 15.2). Um campo de pesquisa intensamente ativo é a procura de catalisadores que possam imitar as bactérias e fixar o nitrogênio, em temperatura normal. Atualmente, a síntese de Haber da amônia é o principal caminho industrial de fixação do nitrogênio, mas ela exige temperaturas e pressões muito elevadas, que são caras (veja a Seção 9.10).

O gás nitrogênio puro é obtido pela destilação fracionada do ar líquido. O ar é resfriado abaixo de –196°C pela repetida expansão e compressão em um refrigerador, como o descrito na Seção 4.16. A mistura líquida é então aquecida e o nitrogênio (p.e. –196°C) evapora, ao pas-

FIGURA 15.2 As bactérias que habitam os nódulos das raízes da planta da ervilha são reponsáveis pela fixação do nitrogênio atmosférico, disponibilizando-o para a planta.

FIGURA 15.1 Elementos do Grupo 15/V. Atrás, da esquerda para a direita: nitrogênio líquido, fósforo vermelho e arsênio. À frente: antimônio e bismuto.

Media Link — Lab Video Figura 15.1 Propriedades do fósforo

so que a maior parte do argônio (p.e. −186°C) e do oxigênio (p.e. −183°C) permanecem líquidos. O gás nitrogênio produzido industrialmente é usado principalmente como matéria-prima para a síntese da amônia no processo de Haber. O gás é também usado para fornecer uma atmosfera não-oxidante nas indústrias eletrônicas.

Como outros elementos que estão à cabeça de grupo, o nitrogênio tem algumas propriedades diferentes das dos outros membros da família. Por exemplo, o nitrogênio é muito eletronegativo ($\chi = 3{,}0$, quase igual ao do cloro). Devido a essa alta eletronegatividade, o nitrogênio é o único elemento do Grupo 15/V que forma hidretos capazes de formar ligações hidrogênio. Como seus átomos são pequenos, o nitrogênio pode formar ligações múltiplas com outros átomos do Período 2 usando seus orbitais *p*. Como veremos, seu volume pequeno e a indisponibilidade de orbitais *d* explicam muitas diferenças entre as propriedades químicas e físicas do nitrogênio e dos demais elementos do mesmo grupo. Outra importante propriedade química do nitrogênio é a grande variedade de números de oxidação: são conhecidos compostos para cada número de oxidação inteiro, de −3 (NH_3) a +5 (ácido nítrico e nitratos). Ele também utiliza números de oxidação fracionários, como −1/3, no íon azoteto, N_3^-.

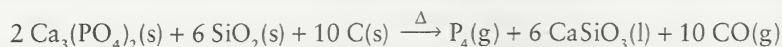
As propriedades do fósforo, no Período 3, diferem significativamente das do nitrogênio. O raio atômico do fósforo é cerca de 50% maior do que o do nitrogênio; logo, dois átomos de fósforo são muito grandes para se aproximarem o suficiente para que seus orbitais 3*p* se sobreponham para formar ligações π. Dessa forma, enquanto o nitrogênio pode formar estruturas com ligações múltiplas, como em N_2O_3 (**1**), o fósforo forma outras ligações simples, como em P_4O_6 (**2**). O tamanho dos átomos e a disponibilidade dos orbitais 3*d* significa que o fósforo pode formar até seis ligações, (como em PCl_6^-), enquanto o nitrogênio só pode formar quatro (veja a Seção 2.11).

1 Trióxido de dinitrogênio, N_2O_3

2 Óxido de fósforo(III), P_4O_6

3 Fósforo, P_4

O fósforo é obtido das *apatitas*, formas minerais do fosfato de cálcio, $Ca_3(PO_4)_2$. As rochas são aquecidas em um forno elétrico com carbono e areia:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,SiO_2(s) + 10\,C(s) \xrightarrow{\Delta} P_4(g) + 6\,CaSiO_3(l) + 10\,CO(g)$$

O vapor de fósforo condensa na forma de *fósforo branco*, um composto molecular sólido, macio, branco e tóxico, formado por moléculas tetraédricas, P_4 (**3**). Esse alótropo é muito reativo, em parte devido à tensão associada com os ângulos de 60° entre as ligações. Seu manuseio é muito perigoso, porque ele se inflama em contato com o ar e pode causar graves queimaduras. O fósforo branco é normalmente armazenado sob água. Ele se transforma em *fósforo vermelho* quando aquecido na ausência de ar. O fósforo vermelho é menos reativo do que o alótropo branco, mas ele pode se inflamar por atrito e, por isso, é usado nas superfícies ativas das caixas de fósforos. O atrito criado pela ato de esfregar um palito na superfície inflama o fósforo que, por sua vez, acende o material muito inflamável colocado na cabeça do palito. Imagina-se que o fósforo vermelho seja formado por cadeias de tetraedros P_4 ligados uns aos outros.

O vapor desprendido pelo fósforo branco no ar úmido brilha com uma luz verde amarelada. Os óxidos produzidos pela reação do fósforo com o oxigênio no ar formam-se em estados eletronicamente excitados e luz é emitida quando os elétrons retornam ao estado fundamental, um processo chamado de **quimioluminescência**.

O termo fósforo significa "aquele que traz luz".

O arsênio e o antimônio são metalóides. Eles são conhecidos no estado puro desde a antiguidade, porque são facilmente reduzidos a partir de seus minérios (Fig. 15.3). No estado elementar, eles são usados principalmente nas ligas de chumbo empregadas como eletrodos de baterias e na indústria de semicondutores. O arseneto de gálio é usado em *lasers*, incluindo os usados em leitores de CDs. O bismuto metálico, com seus átomos grandes e fracamente ligados, tem baixo ponto de fusão e é usado em ligas que servem como detetores de incêndio em sistemas borrifadores: a liga funde-se quando se inicia um incêndio e o calor ativa o sistema de borrifadores. Assim como o gelo, o bismuto sólido é menos denso do que o líquido. Como resultado, o bismuto fundido não se contrai quando se solidifica em moldes e, por isso, ele também é usado para fazer soldas de baixa temperatura.

O nitrogênio é muito pouco reativo como elemento, em boa parte por causa da ligação tripla forte. O fósforo branco é muito reativo. As diferenças entre as propriedades dos ametais nitrogênio e fósforo podem ser atribuídas ao maior raio atômico do fósforo e à disponibilidade de orbitais d na camada de valência. O caráter de metal aumenta de cima para baixo no grupo.

15.2 Compostos de Hidrogênio e Halogênios

Certamente, o mais importante composto de hidrogênio dos elementos do Grupo 15/V é a amônia, NH_3, que é preparada em grandes quantidades pelo processo de Haber. Pequenas

FIGURA 15.3 Os minerais (da esquerda para a direita) auripigmento, As_2S_3, estilbinita, Sb_2S_3, e realgar, As_4S_4 são minérios usados como fonte dos elementos do Grupo 15/V.

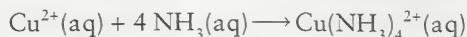
quantidades de amônia ocorrem naturalmente na atmosfera, como resultado da decomposição bacteriana de matéria orgânica na ausência de ar. Esse tipo de decomposição ocorre tipicamente em lagos e leitos de rios, em pântanos e em baias de gado.

A amônia é um gás pungente, tóxico, que condensa formando um líquido incolor a 33°C. O líquido se assemelha à água em suas propriedades físicas, inclusive na capacidade de atuar como solvente de uma grande série de substâncias. Como o momento de dipolo da molécula NH_3 (1,47 D) é menor do que o da molécula H_2O (1,85 D), sais com forte característica iônica, como KCl, não se dissolvem em amônia. Sais com ânions polarizáveis tendem a ser mais solúveis em amônia do que sais com característica iônica mais forte. Por exemplo, os iodetos são mais solúveis em amônia do que os cloretos. A autoprotólise é muito menos importante na amônia do que na água:

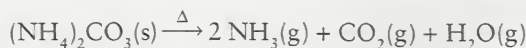
$$2\,NH_3(am) \rightleftharpoons NH_4^+(am) + NH_2^-(am) \quad K_{am} = [NH_4^+][NH_2^-] = 1 \times 10^{-33} \text{ em } -35°C$$

Conseqüentemente, bases muito fortes que seriam protonadas em água, como o ânion ciclopentadieno, $C_5H_5^-$, sobrevivem em amônia.

A amônia é muito solúvel em água porque as moléculas NH_3 podem formar ligações hidrogênio com as moléculas H_2O. A amônia é uma base de Brønsted fraca em água. Ela é também uma base de Lewis razoavelmente forte, particularmente em relação aos elementos do bloco *d*. Por exemplo, ela reage com íons $Cu^{2+}(aq)$ para formar um complexo azul-escuro (Fig. 15.4):

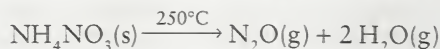
$$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$$

Os sais de amônio se decompõem quando aquecidos:

$$(NH_4)_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

A pungência do odor do cloreto de amônio aquecido era conhecido na antiguidade pelos amonianos, os seguidores do deus egípcio Amon.

O característico mau-cheiro da decomposição do carbonato de amônio fez dele um "sal de odor desagradável" efetivo, um estimulante usado para fazer as pessoas desmaiadas recuperarem os sentidos.

O cátion amônio de um sal de amônio pode ser oxidado por um ânion de caráter oxidante, como um nitrato. Os produtos dependem da temperatura da reação:

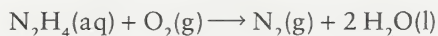
$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{250°C} N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$

$$2\,NH_4NO_3(s) \xrightarrow{>300°C} 2\,N_2(g) + O_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

A violência explosiva da segunda reação é a razão do uso do nitrato de amônio como um dos componentes da dinamite. O nitrato de amônio tem um alto teor de nitrogênio (33,5% em massa) e é muito solúvel em água. Essas características fazem dele um fertilizante importante, seu uso principal.

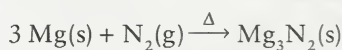
A hidrazina, NH_2NH_2, é um líquido oleoso e incolor. Ela é preparada pela oxidação suave da amônia com solução de hipoclorito em meio alcalino:

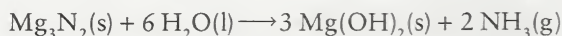
$$2\,NH_3(aq) + ClO^-(aq) \xrightarrow{\text{álcali em água}} N_2H_4(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

Suas propriedades físicas são muito semelhantes às da água. Por exemplo, seu ponto de fusão é 1,5°C e, seu ponto de ebulição, 113°C. Entretanto, ela é um explosivo perigoso e é normalmente armazenada e usada em soluções em água. A hidrazina é usada como combustível de foguetes e, também, para eliminar o oxigênio corrosivo dissolvido na água, usada em fornos a vapor que trabalham em pressões e temperaturas elevadas:

$$N_2H_4(aq) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

O nitrogênio tem número de oxidação +3 nos halogenetos de nitrogênio. O trifluoreto de nitrogênio, NF_3, é o halogeneto mais estável. Ele não reage com água. Entretanto, NCl_3 reage com água para formar amônia e ácido hipocloroso. O triiodeto de nitrogênio, NI_3, que só é conhecido em combinação com amônia, na forma de um "amoniato" (o análogo de um hidrato), é tão instável que se decompõe explosivamente com um leve toque.

Os nitretos são sólidos que contêm o íon nitreto, N^{3-}. Os nitretos só são estáveis em combinação com cátions pequenos, como o lítio e o magnésio. O nitreto de magnésio, Mg_3N_2, forma-se juntamente com o óxido na queima de magnésio no ar (Fig. 15.5):

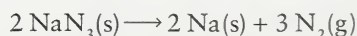
$$3\,Mg(s) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} Mg_3N_2(s)$$

O nitreto de magnésio, como todos os nitretos, dissolve-se em água para produzir amônia e o hidróxido correspondente:

$$Mg_3N_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,Mg(OH)_2(s) + 2\,NH_3(g)$$

Nessa reação, o íon nitreto atua como uma base forte, aceitando prótons da água para formar amônia.

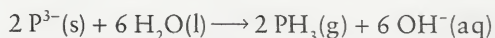
O íon azida é um ânion poliatômico de nitrogênio muito reativo, N_3^-. Seu sal mais comum, a azida de sódio, NaN_3, é preparada a partir de óxido de dinitrogênio e amida de sódio fundida:

$$N_2O(g) + 2\,NaNH_2(l) \xrightarrow{175°C} NaN_3(l) + NaOH(l) + NH_3(g)$$

A azida de sódio, como muitos sais de azida, é sensível a choques. Ela é usada em bolsas de ar de automóveis, onde ela decompõe em sódio elementar e nitrogênio ao ser detonada (veja a Seção 4.10):

$$2\,NaN_3(s) \longrightarrow 2\,Na(s) + 3\,N_2(g)$$

O íon azoteto é uma base fraca e aceita um próton para formar o ácido conjugado, o ácido hidrazóico, HN_3. O ácido hidrazóico é um ácido fraco, de força semelhante à do ácido acético.

Os compostos de hidrogênio de outros membros do Grupo 15/V são muito menos estáveis do que a amônia e decrescem em estabilidade de cima para baixo no grupo. A fosfina, PH_3, é um gás tóxico cujo cheiro lembra o do alho, que explode em chamas no ar se estiver impuro. Ele é muito menos solúvel do que a amônia em água, porque PH_3 não forma ligações hidrogênio com a água. As soluções de fosfina em água são neutras, pois a eletronegatividade do fósforo é tão baixa que o par de elétrons livres do PH_3 distribui-se igualmente sobre os átomos de hidrogênio e o átomo de fósforo. Em conseqüência, a molécula tem fraca tendência a aceitar um próton ($pK_b = 27,4$). Como PH_3 é o ácido conjugado muito fraco da base de Brønsted forte P^{3-}, é possível formar fosfina pela protonação dos íons fosfeto com um ácido de Brønsted. Até mesmo a água é um doador suficientemente forte de prótons:

$$2\,P^{3-}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,PH_3(g) + 6\,OH^-(aq)$$

O tricloreto de fósforo, PCl_3, e o pentacloreto de fósforo, PCl_5, são os dois halogenetos de fósforo mais importantes. O primeiro é preparado pela cloração direta do fósforo. O tricloreto de fósforo, que é líquido, é o intermediário mais importante da produção de pesticidas, aditivos de petróleo e retardadores de combustão. O pentacloreto de fósforo, que é sólido, é feito pela reação do tricloreto de fósforo com excesso de cloro (reveja a Fig. 2.10).

Uma reação típica dos halogenetos de ametais é sua reação com água para dar oxoácidos, sem mudança do número de oxidação:

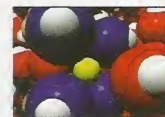
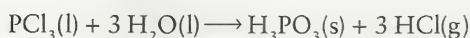
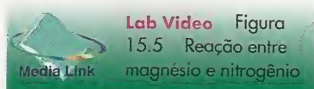
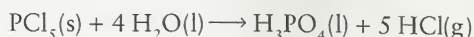
$$PCl_3(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(s) + 3\,HCl(g)$$

Quando o complexo cobre-amônia se forma, as moléculas de amônia se ligam ao íon uma de cada vez ou todas ao mesmo tempo?

FIGURA 15.4 Na adição de amônia em água a uma solução de sulfato de cobre(II), forma-se primeiramente um precipitado azul-claro de $Cu(OH)_2$ (a região nebulosa do alto, que parece escura porque está iluminada por trás). O precipitado desaparece quando em excesso de amônia é adicionado e forma-se o complexo azul-escuro $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, em uma reação ácido-base de Lewis.

Media Link — **Animação** Figura 15.4 Formação de um complexo cobre-amônia

FIGURA 15.5 Esta amostra de nitreto de magnésio formou-se na queima de magnésio em atmosfera de nitrogênio. Na queima no ar, o magnésio produz o óxido e o nitrito.

Lab Video Figura 15.5 Reação entre magnésio e nitrogênio
Media Link

Esse é um exemplo de uma **reação de hidrólise**, uma reação com água em que novas ligações do elemento oxigênio são formadas. Um outro exemplo é a reação do PCl_5 (estado de oxidação +5) com água para produzir ácido fosfórico, H_3PO_4 (estado de oxidação do fósforo também +5):

$$PCl_5(s) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(l) + 5\,HCl(g)$$

Essa reação é violenta e perigosa.

Uma característica interessante do pentacloreto de fósforo é que ele é um sólido iônico de cátions tetraédricos PCl_4^+ e ânions octaédricos PCl_6^-, mas ele se vaporiza a um gás de moléculas PCl_5 com forma de bipirâmide trigonal (veja a Seção 2.11). O pentabrometo de fósforo também é molecular no vapor e iônico no sólido, mas no sólido os ânions são íons Br^-, presumivelmente devido à dificuldade de acomodar seis átomos Br volumosos em redor de um átomo P.

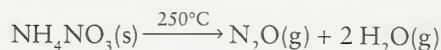
Os compostos importantes de nitrogênio com hidrogênio são a amônia, a hidrazina e o ácido hidrazóico, o ácido conjugado das azidas, altamente sensíveis a choques. A fosfina forma soluções neutras em água. A reação de halogenetos de ametais com água produz oxoácidos sem alteração do número de oxidação.

15.3 Óxidos de Nitrogênio e Oxoácidos

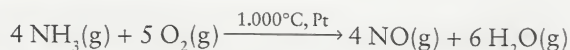
Existem muitos óxidos de nitrogênio, com propriedades relacionadas com seus números de oxidação, que variam de +1 a +5. Todos os óxidos de nitrogênio são ácidos e alguns deles são os anidridos ácidos dos oxoácidos de nitrogênio (Tabela 15.2). Na química atmosférica, em que os óxidos desempenham dois importantes papéis contraditórios ao manter e poluir a atmosfera, são conhecidos coletivamente como NO_x(leia "nox").

O óxido de dinitrogênio, N_2O (número de oxidação +1), é comumente chamado de óxido nitroso. Ele é obtido pelo aquecimento cuidadoso do nitrato de amônia:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{250°C} N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$

Como muitas das reações deste livro, esta reação é muito perigosa. Não tente fazê-la.

Como ele é insípido, não é reativo nem tóxico em pequenas quantidades, e se dissolve facilmente em gorduras, N_2O é algumas vezes usado como agente espumante e propelente do creme batido enlatado.

O óxido de nitrogênio (ou monóxido de nitrogênio), NO (número de oxidação +2), é comumente chamado de óxido nítrico. É um gás incolor preparado industrialmente pela oxidação catalítica de amônia:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow{1.000°C,\ Pt} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

No laboratório, o óxido de nitrogênio pode ser preparado pela redução de um nitrito com um agente redutor moderado como o I^-:

$$2\,NO_2^-(aq) + 2\,I^-(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,NO(g) + I_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

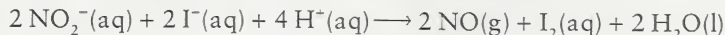
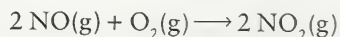



TABELA 15.2 Óxidos e Oxoácidos de Nitrogênio

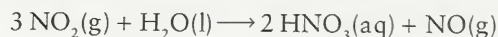
Número de oxidação	Fórmula do óxido	Nome do óxido	Fórmula do oxoácido	Nome do oxoácido
5	N_2O_5	pentóxido de dinitrogênio	HNO_3	ácido nítrico
4	NO_2*	dióxido de nitrogênio	—	
	N_2O_4	tetróxido de dinitrogênio	—	
3	N_2O_3	trióxido de dinitrogênio	HNO_2	ácido nitroso
2	NO	monóxido de nitrogênio óxido nítrico	—	
1	N_2O	monóxido de dinitrogênio óxido nitroso	$H_2N_2O_2$	ácido hiponitroso

$^*2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$.

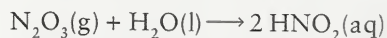
O óxido de nitrogênio é rapidamente oxidado a dióxido de nitrogênio quando exposto ao ar, uma reação que contribui para a chuva ácida (veja o Quadro 10.1):

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

O óxido de nitrogênio tem papéis perigosos e benéficos em nossa vida. A conversão de nitrogênio atmosférico em NO nos motores aquecidos de avião e de automóveis é um processo que contribui para o problema da chuva ácida e a formação de neblina úmida ("smog"), bem como para a destruição da camada de ozônio. Porém, pequenas quantidades de óxido de nitrogênio ocorrem naturalmente em nosso corpo, onde age como um neurotransmissor, ajuda a dilatar os vasos sangüíneos e participa de outras alterações fisiológicas. Ele é um neurotransmissor sensível porque é muito móvel, devido a seu tamanho pequeno, mas é rapidamente eliminado porque é um radical.

O dióxido de nitrogênio, NO_2 (número de oxidação +4), é um gás marrom, sufocante e tóxico, que contribui para a cor e o odor da neblina úmida. A molécula tem um número ímpar de elétrons e existe, no estado gás, em equilíbrio com seu dímero, incolor, N_2O_4. Somente o dímero existe no sólido; portanto, o gás marrom condensa a um sólido incolor. Ao dissolver na água, o NO_2 sofre desproporcioção em ácido nítrico (número de oxidação +5) e óxido de nitrogênio (número de oxidação +2):

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

O dióxido de nitrogênio da atmosfera também sofre essa reação e contribui para a formação da chuva ácida. Ela também dá partida a uma complexa seqüência de reações fotoquímicas formadoras da neblina úmida.

O gás azul trióxido de dinitrogênio, N_2O_3 (Fig. 15.6 e 1), no qual o número de oxidação é +3, é o anidrido do ácido nitroso, HNO_2, e forma esse ácido quando se dissolve em água:

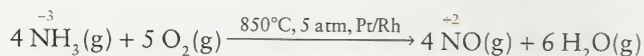
$$N_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_2(aq)$$

O ácido nitroso, o ácido original dos nitritos, não foi isolado na forma pura mas é muito usado em solução em água. Os nitritos são produzidos pela redução de nitratos com um metal a quente:

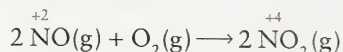
$$KNO_3(s) + Pb(s) \xrightarrow{350°C} KNO_2(s) + PbO(s)$$

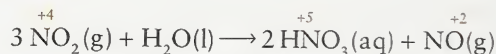
Os nitritos, em sua maior parte, são solúveis em água e moderadamente tóxicos. Apesar de sua toxicidade, eles são usados no processamento de carnes, porque retardam o crescimento de bactérias e formam um complexo rosa com a hemoglobina, que inibe a oxidação do sangue (uma reação que torna a carne mais escura). Os nitritos são responsáveis pela cor rosa de presuntos, lingüiças e outras carnes defumadas.

O ácido nítrico, HNO_3 (número de oxidação +5) é muito usado na produção de fertilizantes e explosivos. Ele é fabricado em três etapas pelo *processo de Ostwald*:

Etapa 1 Oxidação de amônia. O número de oxidação do nitrogênio aumenta de −3 para +2:

$$4\,\overset{-3}{N}H_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow{850°C,\ 5\ atm,\ Pt/Rh} 4\,\overset{+2}{N}O(g) + 6\,H_2O(g)$$

Etapa 2 Oxidação do óxido de nitrogênio. O número de oxidação do nitrogênio aumenta de +2 para +4:

$$2\,\overset{+2}{N}O(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,\overset{+4}{N}O_2(g)$$

Etapa 3 Desproporcionação em água. O número de oxidação do nitrogênio muda de +4 para +5 e +2:

$$3\,\overset{+4}{N}O_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H\overset{+5}{N}O_3(aq) + \overset{+2}{N}O(g)$$

O ácido nítrico, um líquido incolor que ferve a 83°C, é normalmente usado em solução em água. O ácido nítrico concentrado é, freqüentemente, amarelo-pálido, como resultado da decomposição parcial do ácido em NO_2. Como o nitrogênio tem o número de oxidação mais elevado (+5) no HNO_3, o ácido nítrico é um agente oxidante, além de ácido. Ele é usado na fabricação dos explosivos nitroglicerina e trinitro-tolueno (TNT). Muito de sua força como agente

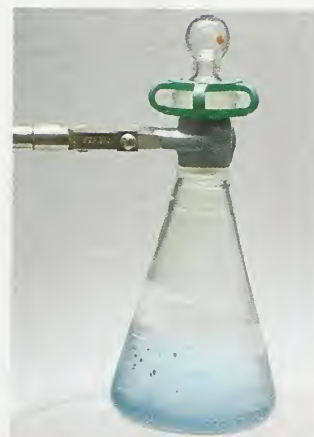



FIGURA 15.6 O trióxido de dinitrogênio, N_2O_3, condensa-se em um líquido azul-escuro que congela em −100°C e forma um sólido azul-pálido, como se pode observar aqui. Com o tempo, ele se torna verde, como resultado da decomposição parcial em dióxido de nitrogênio, um gás marrom amarelado.

oxidante – o valor fortemente negativo da energia livre de reação quando ele toma parte em uma reação oxidante – deve-se à ligação forte da molécula N_2, que é produzida na reação.

O nitrogênio forma óxidos em cada um dos estados de oxidação inteiros, de +1 até +5. As propriedades dos óxidos e oxoácidos podem ser explicadas em termos do número de oxidação do nitrogênio no composto.

15.4 Óxidos de Fósforo e Oxoácidos

Os oxoácidos e oxoânions de fósforo estão entre os produtos químicos mais fabricados. A produção do fertilizante fosfato consome dois terços de todo ácido sulfúrico produzido nos Estados Unidos.

4 Ácido fosforoso, H_3PO_3

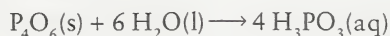
5 Óxido de fósforo(V), P_5O_{10}

6 Ácido fosfórico, H_3PO_4

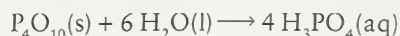
As estruturas dos óxidos de fósforo baseiam-se na unidade tetraédrica PO_4, que é semelhante à unidade estrutural dos óxidos do seu vizinho, o silício (veja a Seção 14.19). O fósforo branco queima em um ambiente com pouco ar para formar o óxido de fósforo(III), P_4O_6 (2).

$$P_4(s, \text{branco}) + 3\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s)$$

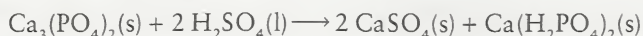
As moléculas são tetraédricas, como P_4, mas um átomo O fica entre cada par de átomos P. O óxido de fósforo(III) é o anidrido do ácido fosforoso, H_3PO_3 (4), e converte-se em ácido pela ação de água fria:

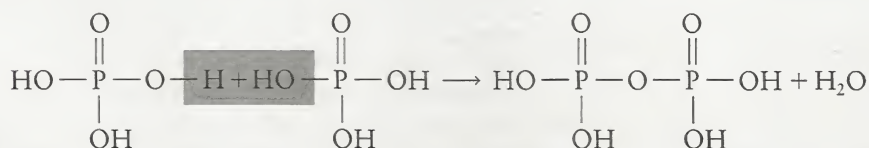
$$P_4O_6(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_3(aq)$$

Embora a fórmula sugira que ele seja um ácido triprótico, H_3PO_3 ele é, na verdade, um ácido diprótico, porque um dos átomos H está ligado diretamente ao átomo P e a ligação P—H é apolar (Seção 10.10).

Quando o fósforo queima em um ambiente com excesso de ar, ele forma o óxido de fósforo(V), P_4O_{10} (5). Esse sólido branco reage tão vigorosamente com a água que é muito usado no laboratório como um agente secante. O óxido de fósforo(V) é o anidrido do ácido fosfórico, H_3PO_4 (6), o ácido que dá origem aos fosfatos:

$$P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(aq)$$

O ácido fosfórico é usado pricipalmente na produção de fertilizantes, como aditivo de alimentos e em detergentes. Muitos refrigerantes devem o seu sabor ácido à presença de pequenas quantidades de ácido fosfórico. O ácido fosfórico puro, H_3PO_4, é um sólido incolor com ponto de fusão 42°C, mas, no laboratório, ele é normalmente um xarope, porque absorve muita água. O ácido fosfórico é usualmente adquirido como H_3PO_4 a 85%, com densidade aproximadamente igual a 1,7 $g{\cdot}mL^{-1}$. Sua alta viscosidade pode ser explicada pela grande quantidade de ligações hidrogênio que forma. Embora o fósforo tenha número de oxidação alto (+5), o ácido só mostra um apreciável poder oxidante em temperaturas superiores a 350°C; logo, ele pode ser usado em situações em que o ácido nítrico e o ácido sulfúrico seriam muito oxidantes.

O ácido fosfórico dá origem aos fosfatos, que contém o ânion tetraédrico PO_4^{3-} e são de grande importância comercial. Os minérios de fosfato são extraídos em grandes quantidades na Flórida, Estados Unidos, e no Marrocos. Depois de ser triturado, o minério é tratado com ácido sulfúrico, para dar uma mistura de sulfatos e fosfatos chamada de *superfosfato*, um fertilizante muito importante:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 2\,H_2SO_4(l) \longrightarrow 2\,CaSO_4(s) + Ca(H_2PO_4)_2(s)$$

Quando o ácido fosfórico é aquecido, ele sofre uma **reação de condensação**, uma reação em que duas moléculas se combinam com eliminação simultânea de uma molécula pequena, normalmente água:

$$\mathrm{HO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{P}}{-}O{-}H + HO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{P}}{-}OH \longrightarrow HO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{P}}{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{P}}{-}OH + H_2O}$$

O produto, $H_4P_2O_7$, é o ácido pirofosfórico. O aquecimento posterior leva a produtos mais complexos com cadeias e anéis de grupos PO_4. Esses produtos são chamados de ácidos polifosfóricos.

Os ácidos polifosfóricos estão longe de ter interesse somente acadêmico: eles permitem nossas ações e pensamentos. O polifosfato mais importante é o adenosina-trifosfato, ATP (7), que é encontrado em todas as células vivas. O segmento trifosfato dessa molécula é uma cadeia de três grupos fosfato. Sua conversão em adenosina-difosfato, ADP, na reação

$$\sim O-\underset{O^-}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{|}{P}}}}-O-\underset{O^-}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{|}{P}}}}-O-\underset{O^-}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{|}{P}}}}-O^- + H_2O \longrightarrow$$

$$\sim O-\underset{O^-}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{|}{P}}}}-O-\underset{O^-}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{|}{P}}}}-O^- + HPO_4^{-}(aq) + H^+(aq)$$

(em que a linha ondulada indica o restante da molécula) libera uma grande quantidade de energia ($\Delta G_r^\circ = -30\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, em pH = 7), que é usada em processos celulares que necessitam de energia.

7 Adenosina trifosfato (ATP)

Os óxidos de fósforo têm estruturas baseadas na unidade tetraédrica PO_4; P_4O_6 e P_4O_{10} são os anidridos dos ácidos fósforoso e ácido fosfórico, respectivamente. Os polifosfatos são estruturas estendidas usadas pelas células vivas para armazenar e transferir energia.

TESTE 15.1A Como (a) a acidez de um oxoácido de nitrogênio e (b) sua força como agente oxidante mudam quando o número de oxidação de N aumenta de +1 a +5?

[*Resposta*: (a) Aumenta, (b) aumenta]

TESTE 15.1B Qual é a molaridade do ácido fosfórico em $H_3PO_4(aq)$ a 85%, com densidade 1,7 $g.mL^{-1}$?

GRUPO 16/VI: A FAMÍLIA DO OXIGÊNIO

À medida que nos deslocamos para a direita na Tabela Periódica, os elementos tornam-se cada vez mais não-metálicos. No Grupo 16/VI, até mesmo o polônio, na base do grupo, caracteriza-se melhor como um metalóide (Tabela 15.3). A configuração eletrônica de valência dos átomos de todos os elementos no grupo é ns^2np^4, de modo que esses átomos precisam somente de mais dois elétrons para completar a camada de valência. Os membros do grupo são coletivamente chamados **calcogênios**.

15.5 Elementos do Grupo 16/VI

O oxigênio é o elemento mais abundante da crosta terrestre e o elemento livre representa 23% da massa da atmosfera. A Terra é o único planeta do sistema solar que tem atmosfera oxidante. Em Marte, o oxigênio corresponde a apenas 0,15% da massa atmosférica, e na atmosfera

TABELA 15.3 Elementos do Grupo 16/VI

Configuração de valência: ns^2np^4

Z	Nome	Símbolo	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$) em 25°C	Forma normal*
8	oxigênio	O	16,00	−218	−183	1,14†	gás incolor paramagnético (O_2)
				−192	−112	1,35†	gás azul (ozônio, O_3)
16	enxofre	S	32,06	115	445	2,09	ametal sólido amarelo (S_8)
34	selênio	Se	78,96	220	685	4,79	ametal sólido cinzento
52	telúrio	Te	127,60	450	990	6,25	metalóide branco-prateado
84	polônio‡	Po	(209)	254	960	9,40	metalóide cinzento

**Forma normal* significa a aparência e o estado do elemento em 25°C e 1 atm.

†Para o líquido no ponto de ebulição.

‡Radioativo.

Lembre-se da Seção 3.11, em que vimos que, no O_2, dois elétrons ocupam um par de orbitais π antiligantes.

8 Ozônio, O_3

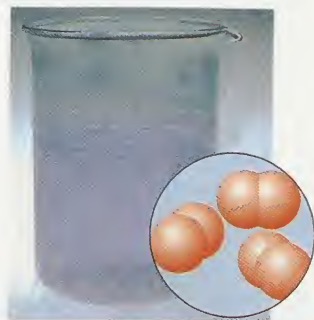
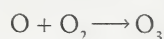



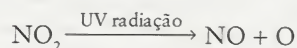
FIGURA 15.7 O oxigênio líquido é azul pálido (o gás é incolor). A expansão mostra que o gás é formado por moléculas diatômicas chamadas formalmente de dioxigênio.

dos planetas mais afastados praticamente não existe oxigênio. Na quente atmosfera de Vênus, todo o oxigênio reagiu e ele está principalmente na forma de dióxido de carbono. O oxigênio é muito mais reativo do que o nitrogênio, o outro componente principal da atmosfera. A combustão de todos os organismos vivos em oxigênio é termodinamicamente espontânea. Entretanto, não nos incendiamos nas temperaturas normais porque a combustão tem alta energia de ativação.

O oxigênio é um gás incolor, insípido e inodoro, formado por moléculas O_2. O gás se condensa em um líquido azul pálido a −183°C (Fig. 15.7). Embora o O_2 tenha um número par de elétrons, dois deles não estão emparelhados, o que torna a molécula paramagnética. Em outras palavras, ela se comporta como um pequeno ímã e é atraída pelos campos magnéticos. Mais de 2×10^{10} kg de oxigênio líquido são produzidos a cada ano, só nos Estados Unidos (cerca de 80 kg por habitante), por destilação fracionada do ar líquido. O maior consumidor de oxigênio é a indústria siderúrgica, que utiliza aproximadamente 1 t de oxigênio (1 t = 10^3 kg) para produzir 1 t de aço. Na siderurgia, o oxigênio é soprado para dentro do ferro derretido para oxidar as eventuais impurezas, particularmente o carbono (veja a Seção 16.13). O oxigênio elementar também é usado em soldagem (para criar uma chama muito quente nos maçaricos de oxiacetileno) e em medicina. Os médicos administram o oxigênio para aliviar o esforço sobre o coração e os pulmões, e como um estimulante.

Um alótropo do oxigênio, o ozônio, O_3 (8), forma-se na estratosfera pelo efeito da radiação solar sobre as moléculas O_2. Sua abundância total na atmosfera é equivalente a uma camada que, em temperatura e pressão normais, cobriria a superfície da Terra com uma espessura de apenas 3 mm. O ozônio pode ser fabricado no laboratório pela passagem de uma descarga elétrica através do oxigênio. É um gás azul que condensa-se em −112°C para formar um líquido azul que parece tinta e é explosivo (Fig. 15.8). Seu cheiro pungente pode ser detectado, com freqüência, nas proximidades de equipamentos elétricos e após a queda de relâmpagos. O ozônio está também presente na neblina úmida, em que ele é produzido pela reação de moléculas de oxigênio com átomos de oxigênio:

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

Os átomos de oxigênio são produzidos pela decomposição fotoquímica de NO_2, um produto de emissão dos motores de automóveis:

$$NO_2 \xrightarrow{\text{UV radiação}} NO + O$$

As eletronegatividades decrescem de cima para baixo no grupo (Fig. 15.9) e os raios iônicos e atômicos aumentam (Fig. 15.10). As diferenças entre o oxigênio e o enxofre são semelhantes às que ocorrem entre o nitrogênio e o fósforo, e por razões semelhantes: o enxofre tem átomos que são 58% maiores do que os átomos de oxigênio e tem a eletronegatividade e a primeira energia de ionização mais baixas. As ligações de enxofre com hidrogênio são muito menos polares do que as ligações entre oxigênio e hidrogênio. Conseqüentemente, as ligações S—H formam ligações hidrogênio muito fracas. Como resultado, H_2S é um

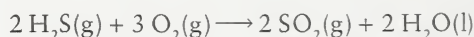
gás, enquanto que H_2O é um líquido, apesar de ter um número de elétrons menor e portanto forças de London mais fracas. O enxofre também tem pouca tendência a formar ligações múltiplas, tendendo a formar ligações simples adicionais com até seis outros átomos e usando seus orbitais *d* para isso.

O enxofre tem uma impressionante capacidade de **encadear-se**, isto é, de formar cadeias de átomos. A capacidade do oxigênio de formar cadeias é muito limitada, com H_2O_2, O_3, e os ânions O_2^-, O_2^{2-} e O_3^- sendo os únicos exemplos. A capacidade do enxofre é muito mais pronunciada. Ela leva, por exemplo, à formação de anéis S_8, a seus fragmentos, e aos longos fios de "enxofre plástico" que se formam quando o enxofre é aquecido até 200°C e resfriado rapidamente. As ligações —S—S— que ligam diferentes partes das cadeias de amino-ácidos em proteínas são outro exemplo de encadeamento. Essas "ligações dissulfeto" contribuem para a manutenção da estrutura das proteínas, incluindo a queratina de nosso cabelo. Portanto, o enxofre ajuda a nos manter vivos e, quem sabe, com os cabelos encaracolados.

FIGURA 15.8 O ozônio é um gás azul que condensa para formar um líquido azul-escuro, muito instável. A expansão mostra que o gás é formado por moléculas triatômicas.

O enxofre está amplamente distribuído em minérios de sulfetos, que incluem a *galena*, PbS, o *cinábrio* HgS, a *pirita*, FeS_2 e a *esfalerita*, ZnS (Fig. 15.11). Como esses minérios são muito comuns, o enxofre é um subproduto da extração de vários metais, especialmente o cobre. O enxofre é também encontrado em depósitos do elemento nativo (chamados de *pedra de enxofre*) formados pela ação de bactérias sobre H_2S. O baixo ponto de fusão do enxofre (115°C) é aproveitado no **processo de Frasch**, no qual vapor de água superaquecida é usado para fundir o enxofre sólido e retirá-lo da pedra onde está preso. A emulsão resultante é bombeada com ar comprimido até a superfície. O enxofre é, também, comumente encontrado no petróleo e sua extração química pelo uso de catalisadores heterogêneos, particularmente zeólitas, é barata e segura (veja a Seção 13.14). Um método usado para remover o enxofre na forma de H_2S, é o **processo de Claus**, no qual parte do H_2S é primeiro oxidada a dióxido de enxofre:

$$2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

9 Enxofre, S_8

O SO_2 é, então, usado para oxidar o restante do sulfeto de hidrogênio:

$$2\,H_2S(g) + SO_2(g) \xrightarrow{300°C,\ Al_2O_3} 3\,S(s) + 2\,H_2O(l)$$

O enxofre é de importância industrial muito grande. A maior parte do enxofre produzido é usada na fabricação de ácido sulfúrico, mas uma quantidade apreciável tem emprego na vulcanização da borracha (Seção 19.12).

O enxofre elementar é um sólido amarelo, insípido, quase inodoro, insolúvel, que tem caráter de ametal. Ele é um sólido molecular formado por anéis em formas de coroa, S_8 (9). As duas formas cristalinas comuns do enxofre são o *enxofre monoclínico* e o *enxofre rômbico*. A forma mais estável nas condições normais é o enxofre rômbico, que forma lindos cristais amarelos (Fig. 15. 12). Em baixas temperaturas, o vapor de enxofre é formado principalmente de moléculas S_8. Em temperaturas acima de 720°C, o vapor adquire a tonalidade azul das moléculas S_2 que se formam. Como O_2, estas últimas são paramagnéticas.

O selênio e o telúrio também são encontrados nos minérios de sulfeto e podem ser recuperados dos sedimentos formados no anodo durante o refinamento eletrolítico do cobre. Ambos os elementos têm vários alótropos, o mais estável deles sendo formado por longas cadeias de átomos em ziguezague. Embora esses alótropos se pareçam com metais branco-prateados, eles são maus condutores elétricos (Fig. 15.13). A condutividade do selênio é aumentada por exposição à luz, e por isso ele é usado em células solares, aparelhos fotoelétricos e máquinas fotocopiadoras. O selênio também existe na forma de um sólido vermelho escuro, formado por moléculas Se_8.

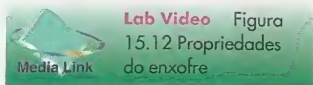
FIGURA 15.9 As eletronegatividades dos elementos Grupo 16/VI decrescem suavemente de cima para baixo no grupo.

FIGURA 15.10 Os raios atômicos e os raios iônicos dos elementos do Grupo 16/VI aumentam de cima para baixo no grupo. Os valores são fornecidos em picometros e o ânion (em verde) é substancialmente maior do que o átomo neutro original.

FIGURA 15.11 Coleção de minérios de sulfeto. Da esquerda para a direita: galena, PbS; cinábrio, HgS; pirita, FeS_2; esfalerita, ZnS. A pirita tem cor brilhante dourada e costuma ser confundida com ouro. Por essa razão, é também conhecida como ouro de tolo. O ouro e o ouro de tolo são facilmente distinguidos pelas densidades.

(a)

(b)

FIGURA 15.12 Uma das duas formas mais comuns de enxofre é a forma rômbica em blocos (a). Ela difere das agulhas do enxofre monoclínico (b) no empilhamento dos anéis S_8.

Lab Video Figura 15.12 Propriedades do enxofre
Media Link

Outros tipos de compostos, chamados alúmens, são descritos na Seção 14.12.

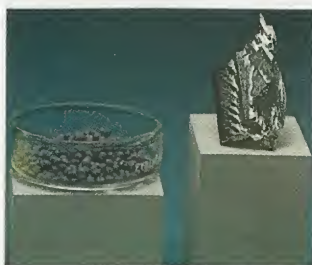



FIGURA 15.13 Dois elementos do Grupo 16/VI: selênio, à esquerda, e telúrio, à direita.

O polônio é um metalóide radioativo de baixo ponto de fusão. Ele é uma fonte útil de partículas α e é usado em aparelhos que inibem o aumento da eletricidade estática em fábricas de têxteis. As partículas α reduzem a estática por neutralização das cargas negativas que tendem a se acumular durante o movimento rápido do tecido.

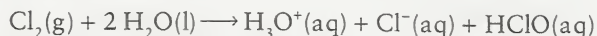
O caráter de metal aumenta de cima para baixo no Grupo 16/VI, à medida que a eletronegatividade decresce. O oxigênio e o enxofre ocorrem naturalmente no estado elementar. O enxofre forma cadeias e anéis com ele mesmo, o que não ocorre com o oxigênio.

15.6 Compostos de Hidrogênio

Sem dúvida, o composto mais importante de oxigênio e hidrogênio é a água, H_2O. A água corrente para o uso da população passa, normalmente, por vários estágios de purificação (Fig. 15.14). A água natural sofre aeração por borbulhamento de ar para a remoção de gases dissolvidos de odor forte, como o H_2S, para oxidar alguns compostos orgânicos até CO_2 e para adicionar oxigênio. A adição de cal apagada, $Ca(OH)_2$, reduz a acidez, precipita Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} e outros íons de metais na forma de hidróxidos, e amolece a dura água (veja as Seções 8.12 e 14.10). Após a adição da cal, a água é bombeada para um reservatório primário para a deposição dos sólidos. Como o precipitado tende a formar um "colóide" (um pó muito fino que permanece suspenso na água, Seção 15.13), adiciona-se $Fe_2(SO_4)_3$ ou alúmen (mais especificamente $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) para coagular e flocular o precipitado, para que ele possa ser filtrado. A **coagulação** envolve a agregação de pequenas partículas para formar partículas maiores. A **floculação** é a agregação de partículas para formar um gel poroso. O dióxido de carbono é freqüentemente adicionado para aumentar a acidez da água, o que promove a precipitação do alumínio como $Al(OH)_3$, que pode ser removido por filtração.

À medida que o precipitado se deposita lentamente no reservatório secundário, ele adsorve o $CaCO_3$ que permaneceu em suspensão, bactérias e outras partículas, sujeira e algas. Os precipitados dos reservatórios primário e secundário são combinados em uma lagoa de lama para remoção posterior. A água limpa passa, então, através de um filtro de areia para remover as partículas suspensas remanescentes.

O pH da água é medido novamente e corrigido para tornar o meio ligeiramente básico. Isto reduz a corrosão dos canos. Nesse estágio, costuma-se adicionar um desinfetante, usualmente cloro. Nos Estados Unidos, o nível de cloro exigido deve ser superior a 1 g de Cl_2 por 1.000 kg (1 ppm em massa) de água no ponto de consumo. Na água, o cloro forma o ácido hipocloroso, que é muito tóxico para as bactérias:

$$Cl_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) + HClO(aq)$$

Dependendo da origem e da condição original da água, outras etapas de purificação, como a troca iônica e a osmose reversa, podem ser necessárias (Seção 8.17).

A água de alta pureza, necessária para aplicações especiais, é obtida por destilação ou por **troca iônica**, a troca de um tipo de íon de uma solução por outro tipo. Na troca iônica, a água passa através de uma coluna empacotada com um material como uma zeólita, um aluminossilicato com uma estrutura muito aberta que pode capturar íons como Mg^{2+} e Ca^{2+} e trocá-los por íons H^+ (veja a Seção 13.14).

Como a água é um solvente comum podemos ser levados a pensar que ela é um meio passivo em que as reações químicas ocorrem. Entretanto, a água é um composto reativo, e

Água original
Cal
Aerador
Coagulante
Reservatório primário de deposição.
Reservatório secundário de deposição
Filtro de areia
Cloro
Carvão ativado
Dióxido de carbono
Lagoa de lama
Ajuste de pH
Água potável

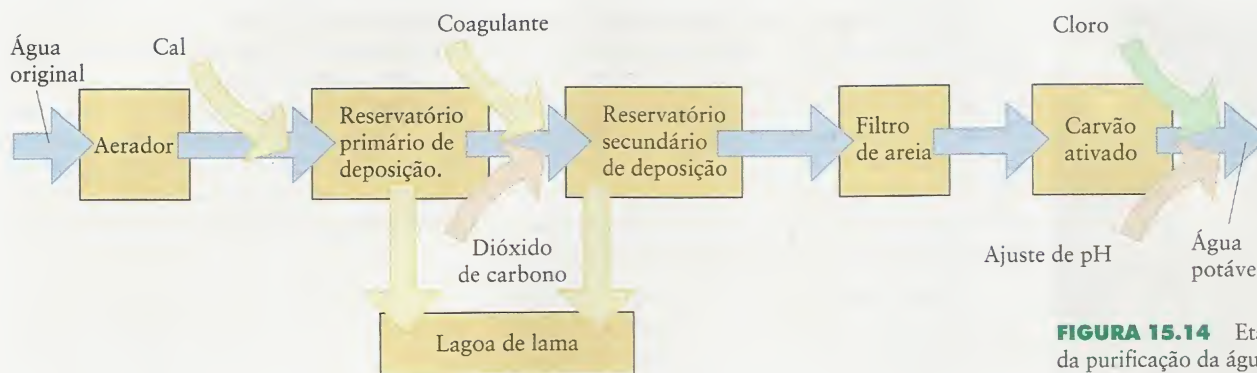
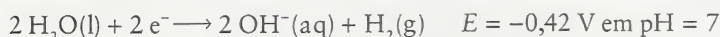
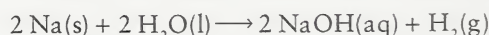



FIGURA 15.14 Etapas típicas da purificação da água potável.

um extraterrestre criado em um ambiente não-aquoso poderia considerá-la agressivamente corrosiva e ficar surpreso com o fato de podermos conviver com ela. Por exemplo, a água é um agente oxidante:

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,OH^-(aq) + H_2(g) \qquad E = -0{,}42\ V \text{ em pH} = 7$$

Um exemplo é sua reação com metais alcalinos, como em

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$$

Entretanto, a menos que o outro reagente seja um agente redutor forte, a água só atua como um agente oxidante em temperaturas elevadas, como na *reação de reforma* (Seção 14.3).

A água é um agente redutor suave

$$4\,H^+(aq) + O_2(g) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\ V \text{ em pH} = 7$$

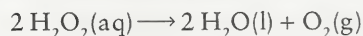
Entretanto, poucas substâncias além do flúor são agentes oxidantes suficientemente fortes para aceitar os elétrons liberados nesta semi-reação.

A água é também uma base de Lewis, porque uma molécula H_2O pode doar um de seus pares de elétrons livres para um ácido de Lewis e formar complexos como $[(Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Sua capacidade de atuar como uma base de Lewis é também a origem da capacidade da água de hidrolisar substâncias. A reação entre a água e o pentacloreto de fósforo mencionada na Seção 15.2 é um exemplo.

O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 (**10**), é um líquido azul pálido, apreciavelmente mais denso do que a água (1,44 g·mL^{-1} em 25°C), mas é semelhante em outras propriedades físicas. Seu ponto de fusão é −0,4°C e seu ponto de ebulição é 152°C. Quimicamente, contudo, o peróxido de hidrogênio e a água são muito diferentes. A presença de um segundo átomo de oxigênio faz do H_2O_2 um ácido de Lewis fraco ($pK_{a1} = 11{,}75$). O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante mais forte do que a água, que atua em condições ácidas ou básicas. Por exemplo, H_2O_2 oxida Fe^{2+} e Mn^{2+} em soluções ácidas ou básicas. Ele pode também atuar como um agente redutor na presença de agentes oxidantes mais poderosos, como os íons permanganato e o cloro (usualmente em meio básico).

10 Peróxido de hidrogênio, H_2O_2

O peróxido de hidrogênio é normalmente vendido para uso industrial na forma de uma solução 30% em massa em água. Quando usado como clareador de cabelo (uma solução 6%), ele atua oxidando os pigmentos do cabelo. Soluções 3% H_2O_2 em água são usadas como antiséptico doméstico moderado. O contato com o sangue catalisa a desproporcionação em água e gás oxigênio, o que limpa o ferimento.

$$2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

A base conjugada de H_2O_2 é o íon peróxido de hidrogênio, HO_2^-, e a base conjugada deste íon é o íon peróxido, O_2^{2-}.

TESTE 15.2A Determine, a partir das estruturas de Lewis das seguintes moléculas, quais são paramagnéticas e explique seu raciocínio: (a) N_2O_3; (b) NO; (c) NO_2.

[*Resposta*: (b) NO é paramagnético, porque tem um elétron desemparelhado.]

TESTE 15.2B Escreva as semi-reações e a reação completa da oxidação da água por F_2. Determine o potencial padrão e $\Delta G_r°$ da reação.

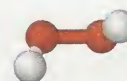
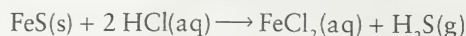



FIGURA 15.15 As pedras azuis, neste antigo ornamento egípcio, são lápis-lazúli. Essa pedra semipreciosa é um aluminossilicato colorido por impurezas de S_2^- e S_3^-. A cor azul é devida ao S_3^-, e a leve tonalidade verde ao S_2^-.

Exceto a água, todos os compostos binários do Grupo 16/VI que têm hidrogênio (os compostos H_2E, em que E é um elemento do Grupo 16/VI) são gases tóxicos, com odores desagradáveis. Eles são tóxicos insidiosos porque paralisam o nervo olfativo e, após breve exposição, não são mais percebidos pela vítima. Ovos podres cheiram a sulfeto de hidrogênio, H_2S, porque as proteínas do ovo contêm enxofre e emitem o gás ao se decompor. Outro sinal da formação de sulfetos em ovos é a coloração esverdeada pálida que algumas vezes vemos em ovos cozidos entre a clara do ovo e a gema: a coloração corresponde a um depósito de sulfeto de ferro(II). O gás sulfeto de hidrogênio, H_2S, forma-se também pela protonação do íon sulfeto, uma base de Brønsted, em uma reação como:

$$FeS(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2S(g)$$

ou pela reação direta dos elementos a 600°C.

O sulfeto de hidrogênio dissolve-se em água para dar uma solução que é oxidada lentamente pelo ar dissolvido e se turva pela formação e coagulação de moléculas S_8. O sulfeto de hidrogênio é um ácido diprótico fraco que dá origem aos sulfetos de hidrogênio (que contém o íon HS^-) e aos sulfetos (que contém o íon S^{2-}). Os sulfetos dos elementos do grupo *s* são moderadamente solúveis, mas os sulfetos dos metais pesados dos blocos *p* e *d* são geralmente muito insolúveis.

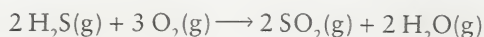
O análogo de enxofre do peróxido de hidrogênio também existe e é um exemplo de um *polissulfano*, um composto molecular que forma cadeias de composição $HS—S_n—SH$, em que *n* pode ter valores de 0 a 6. Os íons polissulfeto obtidos dos polissulfanos incluem dois íons encontrados no lápis-lazúli (Fig. 15.15).

A água pode agir como uma base de Lewis, um agente oxidante e um agente redutor fraco. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante mais forte do que a água. O sulfeto de hidrogênio é um ácido fraco. Os polissulfanos aproveitam a capacidade do enxofre de formar cadeias.

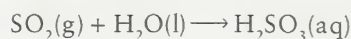
15.7 Óxidos de Enxofre e Oxoácidos

O enxofre forma diversos óxidos que, na química atmosférica, são conhecidos coletivamente como SO_x(leia-se "sox"). Os mais importantes óxidos e oxoácidos de enxofre são o dióxido e o trióxido, e os correspondentes ácidos sulfuroso e sulfúrico. O enxofre queima no ar para formar o dióxido de enxofre, SO_2 (**11**), um gás incolor, sufocante e tóxico (lembre-se da Fig. C.1). Aproximadamente 7×10^{10} kg de dióxido de enxofre são produzidos anualmente pela decomposição da vegetação e emissões vulcânicas. Além disso, aproximadamente 1×10^{11} kg de sulfeto de hidrogênio natural são oxidados ao dióxido pelo oxigênio atmosférico:

11 Dióxido de enxofre, SO_2

$$2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

A indústria e o transporte contribuem com outros $1{,}5 \times 10^{11}$ kg do dióxido, dos quais aproximadamente 70% vem da combustão do petróleo e do carvão – sobretudo em usinas de eletricidade. A concentração média de SO_x na atmosfera das áreas rurais no hemisfério norte é de aproximadamente 1 $\mu mol{\cdot}L^{-1}$. Entretanto, a concentração é muito mais alta nas áreas industrializadas (veja o Quadro 10.1).

O dióxido de enxofre é o anidrido do ácido sulfuroso, H_2SO_3, que é o ácido que dá origem aos hidrogenossulfitos (ou bissulfitos) e aos sulfitos:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(aq)$$

O ácido sulfuroso é uma mistura de duas moléculas (**12a** e **12b**) em equilíbrio. A primeira se assemelha ao ácido fósforoso, com um dos átomos H ligado diretamente ao átomo S. Essas moléculas estão também em equilíbrio com moléculas SO_2, cada uma das quais está cercada por uma gaiola de moléculas de água. A evidência para esse equilíbrio é que se obtém cristais de composição $SO_2{\cdot}xH_2O$, com *x* aproximadamente igual a 7, quando a solução é resfriada. Substâncias como essa, em que uma molécula localiza-se em uma gaiola formada por outras moléculas, são chamadas de **clatratos**. O metano, o dióxido de carbono e os gases nobres também formam clatratos com a água.

O nome *clatrato* vem da palavra grega "gaiola".

O dióxido de enxofre é facilmente liquefeito sob pressão e pode, portanto, ser usado como gás de refrigeração. Ele é também usado na preservação de frutas secas e como branqueador de tecidos e farinhas, mas seu utilização mais importante é a produção de ácido sulfúrico.

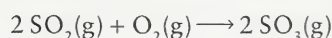
O número de oxidação do enxofre no dióxido de enxofre e nos sulfitos é +4, um valor intermediário no intervalo normal do enxofre, entre –2 e +6. Por isso, esses compostos podem agir como

(a) (b)

12 Ácido sulfuroso, H_2SO_3

agentes oxidantes ou redutores. Certamente, a reação mais importante do dióxido de enxofre é a oxidação lenta a trióxido de enxofre, SO_3 (13), em que o enxofre tem o número de oxidação +6:

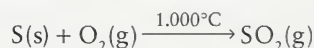
$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$$

13 Trióxido de enxofre, SO_3

Em temperaturas normais, o trióxido de enxofre é um líquido volátil (ponto de ebulição 45°C), composto por moléculas SO_3, trigonais planares. No sólido e, em parte, no líquido, essas moléculas formam trímeros (união de três moléculas) de composição S_3O_9 (14), bem como conjuntos maiores.

O ácido sulfúrico, H_2SO_4, é produzido comercialmente no *processo de contato*, em que o enxofre é primeiramente queimado em oxigênio e o SO_2 produzido é oxidado a SO_3 na presença do catalisador V_2O_5:

$$S(s) + O_2(g) \xrightarrow{1.000°C} SO_2(g)$$

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{500°C,\ V_2O_5} 2\,SO_3(g)$$

14 Trímero do trióxido de enxofre, S_3O_9

Como o trióxido de enxofre forma um vapor ácido corrosivo com o vapor de água, ele é absorvido, normalmente, em ácido sulfúrico concentrado a 98%, para dar o líquido oleoso, denso chamado, *oleum*:

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l)$$

O oleum é, então, convertido em ácido por reação com a água:

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2SO_4(l)$$

O ácido sulfúrico é o produto químico inorgânico de maior produção mundial. Somente nos Estados Unidos, sua produção anual é superior a 4×10^{10} kg. O baixo custo do ácido sulfúrico tornou comum seu uso na indústria, particularmente na produção de fertilizantes, petroquímicos, tintas e detergentes. Aproximadamente dois terços da produção são usados na fabricação dos fertilizantes fosfato de amônio e sulfato de amônio (veja a Seção 15.4).

O ácido sulfúrico é um líquido oleoso, incolor e corrosivo, que ferve (e se decompõe) em 300°C, aproximadamente. Ele tem três importantes propriedades químicas: é um ácido de Brønsted forte, é um agente desidratante e é um agente oxidante (Fig. 15.16). O ácido sulfúrico é um ácido forte, no sentido de que sua primeira deprotonação é quase completa em concentrações normais em água. Entretanto, sua base conjugada HSO_4^- é um ácido fraco, com $pK_a = 1{,}92$ (Seção 10.14). A poderosa propriedade desidratante do ácido sulfúrico pode ser vista quando um pouco do ácido concentrado é derramado sobre sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Uma massa espumosa, preta, de carbono forma-se como resultado da extração de H_2O (Fig. 15.17).

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \longrightarrow 12\,C(s) + 11\,H_2O(l)$$

A espuma é causada pelos gases CO e CO_2 que se formam em reações secundárias.

O dióxido de enxofre é o anidrido do ácido sulfuroso, e o trióxido de enxofre é o anidrido do ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico é um ácido forte, um agente desidratante e um agente oxidante.

FIGURA 15.16 O ácido sulfúrico é um oxidante. Quando ácido concentrado é gotejado sobre brometo de sódio sólido, NaBr, os íons brometo se oxidam a bromo e colorem a solução de marrom-avermelhado.

15.8 Halogenetos de Enxofre

O enxofre reage diretamente com todos os halogênios, exceto o iodo. Ele se inflama espontaneamente em flúor e queima em chama brilhante para dar o hexafluoreto de enxofre, SF_6(15),

FIGURA 15.17 O ácido sulfúrico é um desidratante. Quando o ácido sulfúrico concentrado é despejado sobre sacarose (a), um carboidrato, esta se desidrata (b) e forma uma massa espumosa preta de carbono (c).

Media Link Lab Video Figura 15.17 Desidratação da sacarose pelo ácido sulfúrico

(a) (b) (c)

15 Hexafluoreto de enxofre, SF_6

16 Gás mostarda, $S(CH_2CH_2Cl)_2$

um gás denso, incolor, inodoro, não-tóxico, termicamente estável e insolúvel. Apesar do alto número de oxidação (+6) do átomo de enxofre, SF_6 não é um bom agente oxidante. Sua baixa reatividade é, em grande parte, devida aos átomos F que estão ao redor do átomo central S, como uma armadura que o protege de ataque. A energia de ionização do SF_6 é muito alta porque qualquer elétron removido deve vir dos átomos de F, muito eletronegativos. Até mesmo campos elétricos fortes não podem retirar esses elétrons e, por isso, o SF_6 é um bom isolante elétrico na fase gás. Ele é, de fato, muito melhor isolante do que o ar e é usado em transformadores em linhas de energia de alta tensão.

Um dos produtos da reação do enxofre com o cloro é o dicloreto de dienxofre, S_2Cl_2, um líquido amarelo com um cheiro que provoca náuseas. Ele é usado na vulcanização da borracha. Quando o dicloreto de dienxofre reage com excesso de cloro na presença de cloreto de ferro(III), como catalisador, o dicloreto de enxofre produz o líquido vermelho e malcheiroso, SCl_2. O dicloreto de enxofre reage com etano para dar o gás mostarda (**16**), que tem sido usado na guerra química. O gás mostarda causa bolhas, corrimento do nariz e vômitos. Ele também destrói a córnea do olho. Sabendo disso, é fácil ver por que as civilizações antigas associavam o enxofre ao inferno.

O hexafluoreto de enxofre é um gás não-tóxico, termicamente estável e um bom isolante. Os cloretos de enxofre são líquidos tóxicos.

TESTE 15.3A Qual é o número de oxidação do enxofre em (a) íon persulfato, $S_2O_8^{2-}$; (b) íon tiossulfato, $S_2O_3^{2-}$?

[*Resposta*: (a) +7; (b) +2]

TESTE 15.3B Quando o ácido sulfúrico concentrado e a água são misturados, o volume total é menor do que a soma dos volumes antes da mistura. Explique essa contração de volume em termos de interações intermoleculares.

GRUPO 17/VII: HALOGÊNIOS

As propriedades químicas especiais dos halogênios (Tabela 15.4), os membros do Grupo 17/VII, podem ser explicadas pelas configurações eletrônicas de valência, ns^2np^5, que precisam somente de mais um elétron para alcançar a configuração de camada fechada. Para completar o octeto de elétrons de valência no estado elementar, todos os halogênios usam dois átomos para formar moléculas diatômicas, como F_2 e I_2. Com exceção do flúor, os halogênios podem perder elétrons de valência e seus estados de oxidação variam entre −1 e +7. Os elementos formam uma família que apresenta variações suaves das propriedades físicas, o que é esperado quando as forças de London entre as moléculas são as forças intermoleculares dominantes. Como a eletronegatividade diminui no grupo de cima para baixo (Fig. 15.18) e os raios atômico e iônico (Fig. 15.19) aumentam moderadamente no mesmo sentido, as propriedades químicas mostram também variações suaves, com a exceção de algumas propriedades do flúor.

H 18/VIII He
1 2 13/III 14/IV 15/V 16/VI 17/VII
Li Be B C N O F Ne
S Cl Ar
Se Br Kr
Te I Xe
Po At Rn

15.9 Elementos do Grupo 17/VII

O flúor, o primeiro elemento do grupo, é o halogênio mais abundante na crosta terrestre. Ele ocorre em muitos minerais, incluindo a *fluorita*, CaF_2, a *criolita*, Na_3AlF_6, e as *fluoroapatitas*, $Ca_5F(PO_4)_3$. Como o flúor é o elemento oxidante mais forte ($E° = +2{,}87$ V), ele não pode ser

TABELA 15.4 Elementos do Grupo 17/VII

Configuração de valência: ns^2np^5

Z	Nome	Símbolo	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$) em 25°C	Forma normal*
9	flúor	F	19,00	−220	−188	1,51†	gás quase incolor
17	cloro	Cl	35,45	−101	−34	1,66†	gás amarelo-esveredeado
35	bromo	Br	79,90	27	59	3,12	líquido vermelho-marrom
53	iodo	I	126,90	114	184	4,95	ametal sólido púrpura-escuro
85	astatínio‡	At	(210)	300	350	—	ametal sólido

**Forma normal* significa a aparência e o estado do elemento em 25°C e 1 atm.

†Para o líquido no ponto de ebulição.

‡Radioativo.

obtido a partir de seus compostos por oxidação por um outro elemento. O flúor é produzido por eletrólise de uma mistura anidra fundida de fluoreto de potássio e fluoreto de hidrogênio, em 75°C, aproximadamene, e um ânodo de carbono.

O flúor é um gás reativo, quase incolor, formado por moléculas F_2. A maior parte do flúor produzido pela indústria é usada para fazer o sólido volátil UF_6, usado no processamento do combustível nuclear (Seção 17.12). Boa parte do restante é usada na produção de SF_6 para equipamentos elétricos.

O flúor tem algumas peculiaridades que se originam a partir de sua alta eletronegatividade e seu volume pequeno, e na falta de orbitais *d* disponíveis. Ele é o elemento mais eletronegativo e tem número de oxidação −1 em todos os seus compostos. A alta eletronegatividade e seu volume pequeno permitem que ele oxide outros elementos, até seus números de oxidação mais altos. O volume pequeno ajuda, porque permite que vários átomos F se empacotem ao redor do átomo central, como em IF_7.

Como o íon fluoreto é muito pequeno, as entalpias de rede de seus compostos iônicos tendem a ser altas (veja a Tabela 6.6). Como resultado, os fluoretos são menos solúveis do que os demais halogenetos. Essa diferença em solubilidade é uma das razões pelas quais os oceanos são salgados com cloretos e não com fluoretos, muito embora o flúor seja mais abundante do que o cloro na crosta terrestre. Os cloretos são mais facilmente dissolvidos e lixiviados para o mar. Existem algumas exceções nessa tendência das solubilidades, inclusive o AgF, que é solúvel. Os demais halogenetos de prata são insolúveis. A exceção ocorre porque o caráter covalente dos halogenetos de prata aumenta de AgCl a AgI, porque o ânion torna-se maior e mais polarizável. O fluoreto de prata, que contém o íon fluoreto, pequeno e muito pouco polarizável, é muito solúvel em água, porque ele é predominantemente iônico.

O cloro é um dos produtos químicos produzidos em maiores quantidades. Ele é obtido do cloreto de sódio por eletrólise do sal mineral fundido ou da salmoura (reveja as Seções 12.3 e 14.7). É um gás amarelo-esverdeado pálido formado por moléculas Cl_2, que condensa-se em −34°C. Ele reage diretamente com quase todos os elementos (exceto o carbono, o nitrogênio, o oxigênio e os gases nobres). Ele é um agente oxidante forte e oxida metais até altos estados de oxidação. Por exemplo, quando o cloro reage com o ferro forma-se o cloreto de ferro(III) anidro e não o cloreto de ferro(II) (Fig.15.20):

$$2\,Fe(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,FeCl_3(s)$$

FIGURA 15.18 A eletronegatividade dos halogênios decresce lentamente de cima para baixo no grupo.

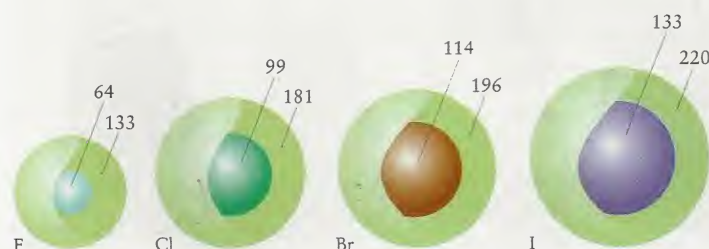
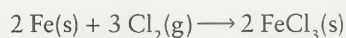
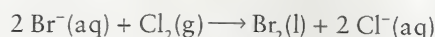



FIGURA 15.19 Os raios atômicos e iônicos dos halogênios aumentam lentamente de cima para baixo no grupo à medida que os elétrons vão ocupando as camadas mais externas dos átomos. Os valores são fornecidos em picometros. Os raios iônicos (representados pelas esferas verdes) são sempre maiores do que os raios atômicos.

O cloro é usado em vários processos industriais, inclusive a fabricação de plásticos, solventes e pesticidas. É também usado como alvejante nas indústrias têxtil e de papel, e como desinfetante no tratamento da água (Seção 15.6).

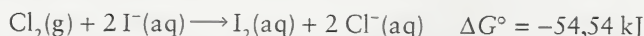
O cloro também é usado na produção de bromo a partir da salmoura por oxidação dos íons Br^- (veja a Fig. K.2):

$$2\,Br^-(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(aq)$$

Borbulha-se ar na solução para vaporizar o bromo e retirá-lo.

O bromo é um líquido corrosivo fumegante, marrom-avermelhado, formado por moléculas Br_2. Ele tem um odor penetrante. O bromo é muito usado na química orgânica de sínteses, por causa da facilidade com que pode ser adicionado e removido dos compostos orgânicos usados como intermediários de sínteses complicadas. Os brometos orgânicos são incorporados em tecidos como retardadores de incêndio e são usados como pesticidas. Os brometos inorgânicos, particularmente o brometo de prata, são usados em emulsões fotográficas.

FIGURA 15.20 O ferro reage vigorosa e exotermicamente com o cloro para formar o cloreto de ferro(II) anidro.

O iodo é encontrado como íon iodeto na salmoura e como impureza no salitre do Chile. Ele já foi obtido a partir de plantas marinhas, que contêm altas concentrações do elemento, retirado da água do mar e acumulado: 2.000 kg de plantas marinhas produzem cerca de 1 kg de iodo. A melhor fonte, hoje, é a salmoura dos poços de petróleo. O óleo foi produzido pela decomposição de organismos marinhos que acumularam iodo enquanto vivos. O iodo elementar é produzido por oxidação pelo cloro:

$$Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2\,Cl^-(aq) \qquad \Delta G^\circ = -54{,}54\ kJ$$

O sólido brilhante preto azulado sublima facilmente e forma um vapor púrpura.

Quando o iodo se dissolve em solventes orgânicos produz soluções de várias cores. Essas cores são conseqüência das diferentes interações entre as moléculas I_2 e o solvente (Fig. 15.21). O elemento é muito pouco solúvel em água, exceto na presença de íons I^-, com o qual forma o íon triiodeto, I_3^-, marrom e solúvel. O iodo elementar tem pouco uso. Ele dissolve-se, porém, em álcool, e é muito usado como um anti-séptico de ação oxidante moderada. Ele é um elemento traço essencial para os sistemas vivos. A deficiência de iodo em seres humanos provoca o aumento da glândula tireóide no pescoço. Para previnir essa deficiência, iodetos são adicionados ao sal de cozinha (para produzir o "sal iodado").

A Seção 15.11 apresenta uma discussão sobre as partículas α.

O astatínio é um elemento radioativo encontrado naturalmente nos minérios de urânio e tório, porém em quantidades extremamente pequenas. Ele pode ser obtido pelo bombardeamento de bismuto com partículas α em um ciclotron, equipamento que acelera as partículas até velocidades muito altas. Os isótopos do astatínio não vivem o suficiente para que suas propriedades sejam estudadas, mas acredita-se, por dados de medidas espectroscópicas, que eles têm propriedades semelhantes às do iodo.

Os halogênios mostram variações lentas das propriedades químicas de cima para baixo no grupo. O flúor tem algumas propriedades anômalas, como sua força como agente oxidante e as baixas solubilidades da maior parte dos fluoretos.

15.10 Compostos dos Halogênios

Os halogênios formam compostos entre si. Esses *inter-halogênios* têm fórmulas XX', XX'_3, XX'_5 e XX'_7, em que X é o mais pesado (e o maior) dos dois halogênios. Só algumas das combinações

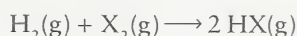
FIGURA 15.21 Soluções de iodo em vários solventes. Da esquerda para a direita, os solventes são tetracloro-metano (tetracloreto de carbono), água e solução de iodeto de potássio, na qual forma-se o íon marrom I_3^-. Na solução à extrema direita, um pouco de amido foi adicionado à solução de I_3^-. A cor azul intensa que resulta levou ao uso do amido como indicador da presença de iodo.

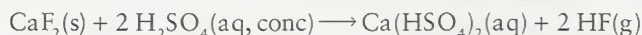
possíveis foram preparadas até hoje (Tabela 15.5). Os inter-halogênios são todos preparadas pela reação direta dos dois halogênios. O produto formado é determinado pelas proporções dos reagentes usados. Por exemplo:

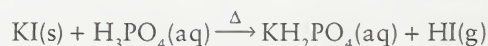
$$Cl_2(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow 2\,ClF_3(g)$$
$$Cl_2(g) + 5\,F_2(g) \longrightarrow 2\,ClF_5(g)$$

Os inter-halogênios têm propriedades físicas intermediárias entre as dos halogênios que os formam. As tendências da química dos inter-halogênios de flúor podem ser relacionadas à diminuição da energia de dissociação das ligações quando o átomo de halogênio central fica mais pesado. Os fluoretos dos halogênios mais pesados são todos muito reativos: o gás trifluoreto de bromo é tão reativo que mesmo o amianto queima em contato com ele.

Os halogenetos de hidrogênio, HX, podem ser preparados pela reação direta dos elementos:

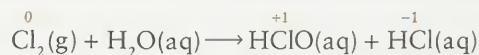
$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2\,HX(g)$$

O flúor reage explosivamente, por uma reação em cadeia via radicais assim que os gases são misturados. A mistura de hidrogênio e cloro explode quando exposta à luz. O bromo e o iodo reagem com hidrogênio muito mais lentamente. Uma fonte menos perigosa de halogenetos de hidrogênio no laboratório é a ação de um ácido não-volátil sobre um halogeneto de metal, como em:

$$CaF_2(s) + 2\,H_2SO_4(aq, conc) \longrightarrow Ca(HSO_4)_2(aq) + 2\,HF(g)$$

Como o Br^- e o I^- são oxidados pelo ácido sulfúrico, usa-se o ácido fosfórico na preparação de HBr e HI:

$$KI(s) + H_3PO_4(aq) \xrightarrow{\Delta} KH_2PO_4(aq) + HI(g)$$

Os halogenetos de hidrogênio são gases pungentes e incolores, exceto o fluoreto de hidrogênio, que é um líquido em temperaturas inferiores a 20°C. Sua baixa volatilidade é um sinal do grande número de ligações hidrogênio. Existem cadeias curtas em ziguezague no vapor, formadas por moléculas unidas por ligações hidrogênio, até $(HF)_5$. Os halogenetos de hidrogênio se dissolvem na água para dar soluções ácidas. O ácido fluorídrico tem a propriedade de atacar o vidro e a sílica. Os interiores de lâmpadas elétricas são tornados foscos pelos vapores de uma solução de ácido fluorídrico e fluoreto de amônio (Fig.15.22).

O fluoreto de hidrogênio é usado na fabricação de compostos de carbono fluorados, como o Teflon (poli(tetrafluoro-etileno)). Os hidrocarbonetos substituídos com flúor são, em geral, relativamente inertes. Eles resistem à oxidação ao ar, ao ácido nítrico a quente, ao ácido sulfúrico concentrado e a outros agentes oxidantes fortes.

A acidez e o poder oxidante dos oxoácidos de halogênios aumentam com o número de oxidação do halogênio. Os ácidos hipo-halogenosos, HXO (número de oxidação do halogênio +1), são preparados pela reação direta do halogênio com água. Por exemplo, o gás cloro sofre desproporcionação em água para dar ácido hipocloroso e ácido clorídrico:

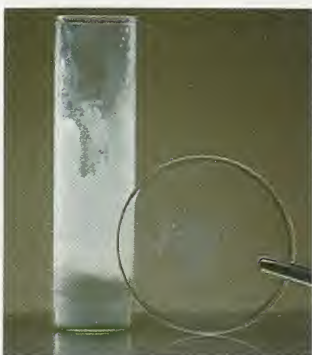
$$\overset{0}{Cl_2}(g) + H_2O(aq) \longrightarrow H\overset{+1}{Cl}O(aq) + H\overset{-1}{Cl}(aq)$$

Os íons hipo-halogenitos, XO^-, são formados quando um halogênio é adicionado à solução de uma base em água. O hipoclorito de sódio, NaClO, é produzido pela eletrólise da salmoura quando o eletrólito é agitado rapidamente e o gás cloro produzido no ânodo reage com o íon hidróxido gerado no cátodo. O gás cloro sofre desproporcionação para dar hipoclorito de sódio e íons cloreto:

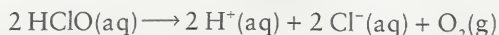
$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow \overset{+1}{Cl}O^-(aq) + \overset{-1}{Cl^-}(aq) + H_2O(l)$$

O hipoclorito de cálcio é o principal componente dos pós alvejantes e é usado na purificação da água em piscinas domésticas. Ele é produzido pela passagem do gás cloro sobre o óxido de cálcio seco (cal viva). O hipoclorito de cálcio é usado em piscinas, preferencialmente ao hipoclorito de sódio, porque os íons Ca^{2+} formam carbonato de cálcio insolúvel, que é removido por filtração. Os íons sódio permaneceriam em solução e tornariam a água muito salgada.

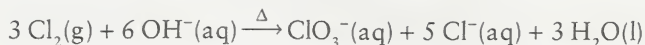
TABELA 15.5 Inter-halogênios Conhecidos

Inter-halogênio	Forma normal*
XF_n	
ClF	gás incolor
ClF_3	gás incolor
ClF_5	gás incolor
BrF	gás marrom pálido
BrF_3	líquido amarelo pálido
BrF_5	líquido incolor
IF	instável
IF_3	sólido amarelo
IF_5	líquido incolor
IF_7	gás incolor
XCl_n	
BrCl	sólido marrom avermelhado
ICl	sólido vermelho
I_2Cl_6	sólido amarelo
XBr_n	
IBr	sólido preto

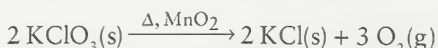
**Forma normal* significa a aparência e o estado do elemento em 25°C e 1 atm.

Como os hipocloritos oxidam a matéria orgânica, eles são usados em alvejantes líquidos domésticos e como desinfetantes. Sua ação como agentes oxidantes provém, em parte, da decomposição do ácido hipocloroso em solução:

$$2\,HClO(aq) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) + O_2(g)$$

O oxigênio borbulha e sai da solução ou ataca um material oxidável.

Os íons clorato, ClO_3^- (estado de oxidação +5), formam-se quando o cloro reage com um álcali concentrado em água, a quente:

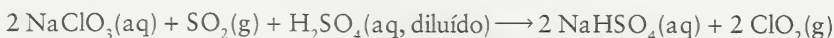
$$3\,Cl_2(g) + 6\,OH^-(aq) \xrightarrow{\Delta} ClO_3^-(aq) + 5\,Cl^-(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Eles se decompõem, quando aquecidos, dependendo da presença ou não de um catalisador:

$$4\,KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 3\,KClO_4(s) + KCl(s)$$

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta,\,MnO_2} 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

Esta última reação é uma fonte conveniente de oxigênio em laboratório.

Os cloratos são agentes oxidantes úteis. O clorato de potássio é usado como fonte de oxigênio em fogos de artifício e em fósforos de segurança. As cabeças dos palitos contêm uma pasta de clorato de potássio, sulfeto de antimônio, enxofre e pó de vidro, para criar atrito quando o fósforo é riscado. A faixa ativa da caixa contém fósforo vermelho, que inflama a cabeça do fósforo ao ser riscada.

O principal uso do clorato de sódio é como fonte de dióxido de cloro, ClO_2. O cloro, no ClO_2, tem número de oxidação +4; logo, o clorato deve ser reduzido. O dióxido de enxofre é um agente oxidante conveniente para esta reação:

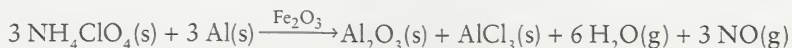
$$2\,NaClO_3(aq) + SO_2(g) + H_2SO_4(aq, \text{diluído}) \longrightarrow 2\,NaHSO_4(aq) + 2\,ClO_2(g)$$

O dióxido de cloro tem um número ímpar de elétrons e é um gás amarelo paramagnético. Ele é usado para branquear massa de papel, porque pode oxidar os vários pigmentos do papel sem degradar as fibras de madeira.

Os percloratos, ClO_4^-(estado de oxidação +7), são preparados por oxidação eletrolítica de cloratos em água:

$$ClO_3^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow ClO_4^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$$

O ácido perclórico, $HClO_4$, é preparado pela ação do ácido clorídrico concentrado sobre o perclorato de sódio e destilação. Ele é um líquido incolor e é o mais forte dentre todos os ácidos comuns. Como o cloro tem o número de oxidação mais alto, +7, nesses compostos, eles são agentes oxidantes poderosos. O contato entre o ácido perclórico e uma pequena quantidade de material orgânico pode ser suficiente para provocar uma perigosa explosão.

Um exemplo espetacular da capacidade oxidante dos percloratos é seu uso nos foguetes de propulsão, usados nos lançamentos de ônibus espacial. O combustível sólido é feito de pó de alumínio (o combustível), perclorato de amônio (o agente oxidante e também combustível) e óxido de ferro(III) (o catalisador). Esses reagentes são misturados em um polímero líquido, que se solidifica no interior do casco do foguete. Vários produtos se formam quando a mistura é inflamada. Uma das reações é

$$3\,NH_4ClO_4(s) + 3\,Al(s) \xrightarrow{Fe_2O_3} Al_2O_3(s) + AlCl_3(s) + 6\,H_2O(g) + 3\,NO(g)$$

Os produtos sólidos formam as nuvens de pó branco emitidas pelos foguetes propulsores durante a decolagem (Fig. 15.23).

Os inter-halogênios têm propriedades intermediárias entre as dos halogênios que o formam. Os ametais formam halogenetos covalentes. Os metais tendem a formar halogenetos iônicos. Os oxoácidos de cloro são todos agentes oxidantes. A força oxidante e a acidez dos oxoácidos aumentam com o aumento do número de oxidação dos halogênios.

TESTE 15.4A Prediga a tendência da força oxidante dos halogênios em água.

[*Resposta*: Decresce de cima para baixo no grupo: F > Cl > Br > I]

(a)

(b)

FIGURA 15.22 Quando uma mistura de ácido fluorídrico e fluoreto de amônio é agitada no interior de um frasco de vidro (a), a reação com a sílica corrói as superfícies da tampa de vidro e da parede do frasco (b).

Media Link **Animação** Figura 15.22 Corrosão do vidro pelo fluoreto de hidrogênio

FIGURA 15.23 A fumaça branca emitida pelo foguete impulsor do ônibus espacial é formada pelos pós de óxido de alumínio e de cloreto de alumínio.

TABELA 15.6 Elementos do Grupo 18/VIII (Gases Nobres)

Configuração de valência: ns^2n^6

Forma normal: gás monoatômico incolor

Z	Nome	Símbolo	Massa molar (g·mol^{-1})	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
2	hélio	He	4,00	—	−269 (4,2 K)
10	neônio	Ne	20,18	−249	−246
18	argônio	Ar	39,95	−189	−186
36	criptônio	Kr	83,80	−157	−153
54	xenônio	Xe	131,29	−112	−108
86	radônio*	Rn	(222)	−71	−62

*Radioativo.

TESTE 15.4B Qual dos oxoácidos de bromo é o ácido mais forte?

GRUPO 18/VIII: GASES NOBRES

Os elementos no Grupo 18/VIII, os gases nobres, recebem esse nome devido a sua reatividade muito baixa (Tabela 15.6). Experiências com esses gases e, mais tarde, a identificação de suas configurações eletrônicas de camada completa (ns^2np^6) criaram a crença de que esses elementos eram quimicamente inertes. De fato, nenhum composto dos gases nobres era conhecido até 1962. Naquele ano, o químico inglês Neil Bartlett sintetizou o primeiro composto de gás nobre, o hexafluoroplatinato de xenônio, $XePtF_6$. Ele fez reagir xenônio com hexafluoreto de platina. Logo depois, químicos do Laboratório Nacional de Argonne, Estados Unidos, fabricaram o tetrafluoreto de xenônio, XeF_4, a partir de uma mistura de xenônio e flúor em alta temperatura.

15.11 Elementos do Grupo 18/VIII

Os elementos do grupo 18/VIII encontram-se na atmosfera como gases monoatômicos. Juntos, eles formam aproximadamente 1% da sua massa. O argônio é o terceiro gás mais abundante na atmosfera, depois do nitrogênio e do oxigênio (descontando a quantidade variável de vapor de água). Os gases nobres, exceto o hélio e o radônio, são obtidos pela destilação fracionada do ar líquido.

O hélio, o segundo elemento mais abundante no universo, depois do hidrogênio, é raro na Terra porque seus átomos são tão leves que uma grande proporção deles atinge altas velocidades e escapa da atmosfera. Ele, porém, é um componente dos gases naturais presos sob formações rochosas (especialmente no Texas, Estados Unidos), nas quais ele se acumulou como resultado da emissão de partículas α por elementos radioativos. Uma partícula α é um núcleo de hélio-4 ($^4He^{2+}$), e o átomo do elemento se forma quando a partícula adquire dois elétrons da vizinhança.

O gás hélio é duas vezes mais denso do que o hidrogênio, nas mesmas condições. Como sua densidade é, ainda, muito baixa e o gás não é inflamável, ele é usado para fazer flutuar os dirigíveis. O hélio também é usado para diluir o oxigênio usado em hospitais e em mergulhos em mar profundo, para pressurizar combustíveis de foguete, como refrigerante e em *lasers* de hélio-neônio. O elemento tem o mais baixo ponto de ebulição de todas as substâncias (4,2 K) e não se solidifica em nenhuma temperatura, a não ser que seja aplicada pressão para manter juntos seus átomos leves e móveis. Essas propriedades o tornam útil para a **criogenia**, o estudo da matéria em temperaturas muito baixas. O hélio é a única substância conhecida que tem mais de uma fase líquida. Seu diagrama de fases indica as faixas de pressão e temperatura nas quais cada fase é solúvel (Fig. 15.24). Abaixo de 2 K, o hélio-II líquido tem a notável propriedade de **superfluidez**, a capacidade de fluir sem viscosidade.

O neônio, que emite cor laranja-avermelhada quando uma corrente elétrica passa através dele, é usado em letreiros de publicidade e avisos luminosos (Fig. 15.25). O argônio é usado para gerar atmosfera inerte para soldas (para prevenir a oxidação) e como enchimento de alguns tipos de lâmpadas, para resfriar o filamento. O criptônio produz uma intensa luz branca

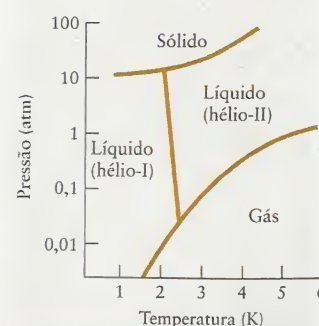



FIGURA 15.24 O diagrama de fases do hélio-4 mostra as duas fases líquidas do hélio. Hélio-II, a fase líquida de temperatura mais baixa, é um superfluido.

FIGURA 15.25 As cores da iluminação artística fluorescente, de Tom Anthony, devem-se às emissões dos átomos de gases nobres. O neônio é responsável pela luz vermelha; quando ele é misturado com um pouco de argônio, a cor torna-se azul esverdeada. Obtém-se a cor amarela cobrindo o interior do vidro com fósforo, que emite cor amarela quando excitado.

ao ser atravessado por uma descarga elétrica e, por isso, é usado na iluminação de pistas de aeroporto. Como o criptônio é produzido por fissão nuclear, sua abundância na atmosfera mede a atividade nuclear global. O xenônio é usado em lâmpadas de halogênio para faróis de automóveis e em tubos de lampejo de máquinas fotográficas de alta velocidade. Ele também está sendo investigado para uso como anestésico.

O gás radioativo radônio emerge do solo como um produto dos processos radioativos que acontecem nas profundezas da Terra. Existe certa preocupação pelo seu acúmulo em construções, porque os produtos de seu decaimento nuclear podem levar a perigosos níveis de radiação.

Os gases nobres são todos encontrados naturalmente como gases monoatômicos não-reativos. O hélio tem duas fases líquidas. A fase líquida de temperatura mais baixa apresenta superfluidez.

15.12 Compostos dos Gases Nobres

Recentes pesquisas sugerem que a água superfluida poderia existir. Em outras palavras, ela também poderia ter duas fases líquidas.

As energias de ionização dos gases nobres são muito altas, mas decrescem de cima para baixo no grupo (Fig. 15.26). A energia de ionização do xenônio é suficientemente baixa para que ele perca elétrons para elementos muito eletronegativos, especialmente o flúor. Não existem compostos de hélio, neônio e argônio, exceto sob condições muito especiais. Somente uma molécula estável neutra do criptônio é conhecida, KrF_2. Em 1988, um composto com uma ligação Kr—N foi descrito, mas ele só é estável abaixo de −50°C. Isso torna o xenônio o gás nobre com a química mais rica. Ele forma vários compostos com flúor e oxigênio, e compostos com ligações Xe—N e Xe—C têm sido relatados.

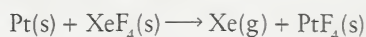
O ponto de partida da síntese de compostos de xenônio é a preparação do difluoreto de xenônio, XeF_2, e do tetrafluoreto de xenônio, XeF_4, pelo aquecimento de uma mistura dos elementos até 400°C e 6 atm. Em pressões mais altas, a fluoração prossegue até formação do hexafluoreto de xenônio, XeF_6. Os três fluoretos são sólidos cristalinos (Fig. 15.27). Na fase gás, eles são compostos moleculares. O hexafluoreto de xenônio sólido, entretanto, é iônico, com uma estrutura complexa de cátions XeF_5^+ ligados por ânions F^-.

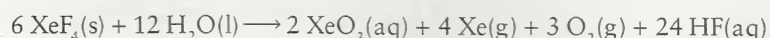
Os fluoretos de xenônio são usados como poderosos agentes de fluoração (reagentes que permitem ligar átomos de flúor em outras substâncias). O tetrafluoreto pode até provocar a fluoração do metal platina:

$$Pt(s) + XeF_4(s) \longrightarrow Xe(g) + PtF_4(s)$$

17 Trióxido de xenônio, XeO_3

18 Ácido xenônico, H_2XeO_4

19 Íon perxenonato, XeO_6^{4-}

Os fluoretos de xenônio são usados para preparar óxidos e oxoácidos de xenônio e, em uma série de desproporcionações, levar o número de oxidação do xenônio até +8. Primeiramente, o tetrafluoreto de xenônio é hidrolisado a trióxido de xenônio, XeO_3 em uma reação de desproporcionação:

$$6\,XeF_4(s) + 12\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,XeO_3(aq) + 4\,Xe(g) + 3\,O_2(g) + 24\,HF(aq)$$

O trióxido de xenônio, XeO_3 (**17**) é o anidrido do ácido xenônico, H_2XeO_4 (**18**). Ele reage com uma solução alcalina para formar um íon hidrogênio xenonato, $HXeO_4^-$. Esse íon se desproporciona lentamente em xenônio e no íon octaédrico perxenonato, XeO_6^{4-} (**19**), no qual o número de oxidação do xenônio é +8. As soluções de perxenonato em água são amarelas e são agentes oxidantes muito poderosos, como resultado do número alto de oxidação

do xenônio. O tratamento do perxenonato de bário com ácido sulfúrico provoca a desidratação ao anidrido do ácido perxenônico, o tetróxido de xenônio, XeO_4 (20), que é um gás instável e explosivo.

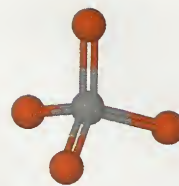
O xenônio é o único gás nobre que forma uma série de compostos com flúor e oxigênio. Os fluoretos de xenônio são poderosos agentes de fluoração, e os óxidos de xenônio são poderosos agentes oxidantes.

20 Tetróxido de xenônio, XeO_4

TESTE 15.5A Justifique o aumento da facilidade de formação de compostos de cima para baixo no grupo 18/VIII.

[*Resposta*: A energia de ionização decresce de cima para baixo no grupo; logo, é mais fácil para os elementos pesados compartilharem seus elétrons.]

TESTE 15.5B Prediga a forma da molécula $XeOF_4$.

FIGURA 15.26 As energias de ionização dos gases nobres decrescem regularmente de cima para baixo no grupo. Os valores fornecidos aqui estão em quilojoules por mol.

IMPACTO SOBRE OS MATERIAIS

Novos materiais, como os usados em juntas e músculos artificiais estão se tornando mais realisticos à medida que as "tecnologias moles" de materiais leves substituem o aço da era industrial e mesmo os plásticos do século XX. Alguns novos materiais sofrem flexões quando um impulso elétrico passa através deles e outros expandem-se mais de 100 vezes quando a temperatura aumenta 1°C. Os ametais e metalóides têm um papel importante nesses novos materiais, especialmente em géis, materiais compósitos, cerâmicas, polímeros, biomateriais e materiais luminescentes.

15.13 Materiais Moles: Colóides, Géis e Biomateriais

Os **colóides** são *dispersões* de partículas grandes (com diâmetro entre 1 nm e 1 μm) em um solvente. Eles diferem das soluções porque as partículas suspensas são suficientemente grandes para espalhar a luz. Muitos alimentos são colóides, como também o são as partículas de argilas, de fumaças, de espumas e os fluídos de células vivas. Muitos dos novos materiais leves são também coloidais. Alguns materiais que se auto-organizam são colóides que formam espontaneamente estruturas ordenadas (veja o Quadro 15.1). Os aerogéis, espumas cerâmicas isolantes que têm densidades quase tão baixas como a do ar, são outro tipo de material coloidal (Seção 14.22). As partículas coloidais são muito maiores do que a maior parte das moléculas, mas são muito pequenas para serem vistas com um microscópio óptico. As partículas pequenas dão ao colóide uma aparência homogênea, mas elas são suficientemente grandes para espalhar a luz. O espalhamento de luz explica por que o leite é branco e não transparente, e por que podemos ver a luz de holofotes e raios *laser* mais claramente em nevoeiros, fumaças e nuvens do que no ar seco e transparente (Fig.15.28).

Os colóides são classificados de acordo com as fases das substâncias envolvidas (Tabela 15.7). O colóide que é uma suspensão de sólidos em um líquido é chamado de **sol**, e o colóide que é uma suspensão de um líquido em outro é chamado de **emulsão**. Por exemplo, a água lamacenta é um sol em que minúsculos flocos de argila estão dispersos na água. A maionese é uma emulsão na qual pequenas gotas de água estão suspensas em óleo vegetal. As **espumas** são suspensões de um gás em um líquido ou um sólido. A espuma de borracha, a espuma de estireno, as bolhas de sabão e os aerogéis são espumas. As zeólitas (Seção 13.4) são um tipo de espuma sólida em que os buracos do sólido são de tamanho comparável ao das moléculas.

Uma **emulsão sólida** é uma suspensão de um líquido ou sólido em um sólido. Por exemplo, opalas são emulsões sólidas em que sílica parcialmente hidratada ocupa os interstícios entre as microesferas de agregados de sílica densamente empacotadas. As sobremesas de gelatina são um tipo de emulsão sólida chamada **gel**, que é mole mas mantém sua forma. As emulsões fotográficas são géis que também contêm partículas sólidas coloidais de materiais sensíveis à luz. Muitos arranjos de cristais líquidos podem ser considerados colóides. As membranas celulares formam estruturas coloidais bidimensionais (veja a Fig. 8.19 e o Quadro 8.1).

Os colóides em água podem ser classificados como hidrofílicos ou hidrofóbicos, dependendo da energia das interações moleculares entre a susbstância suspensa e a água. As suspensões de gordura na água (como o leite) e água na gordura (como a maionese e as loções para as mãos) são colóides hidrofóbicos, porque as moléculas de gordura têm pouca atração pelas moléculas de água. Os géis e pudins são exemplos de colóides hidrofílicos. As macromoléculas de proteínas das gelatinas e do amido dos pudins têm muitos grupos hidrofílicos que atraem a água. As moléculas gigantes de proteínas das gelatinas desenrolam-se em água quente e seus

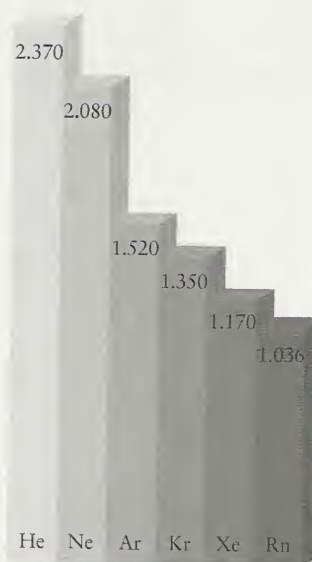



FIGURA 15.27 Cristais de tetrafluoreto de xenônio, XeF_4. Esse composto foi preparado pela primeira vez em 1962 pela reação entre xenônio e flúor, sob 6 atm e 400°C.

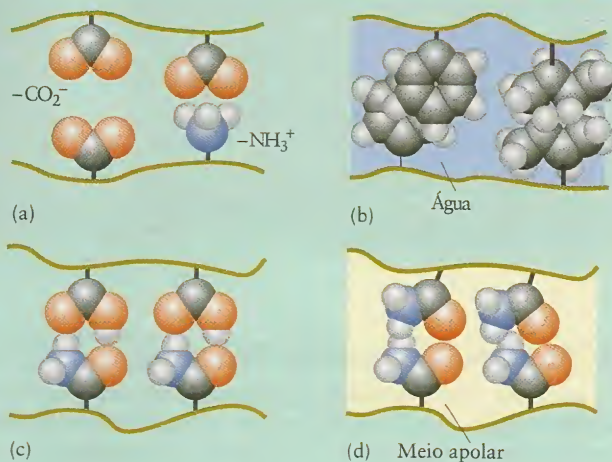
Quadro 15.1 Fronteiras da Química: Materiais Auto-arrumados

Não seria maravilhoso se pudéssemos organizar as moléculas para se comportarem como nos sistemas biológicos? As proteínas, por exemplo, se enrolam em uma forma que otimiza sua função (veja a Seção 19.13), as membranas celulares formam-se espontaneamente quando certas moléculas chamadas de lipídeos encontram água (veja o Quadro 8.1) e as moléculas de DNA de nossos gens se reproduzem a cada vez que uma célula se divide. Embora a expressão tenha muitas definições, o significado mais comum de *auto-arrumação de moléculas* é a formação espontânea de estruturas organizadas a partir de unidades separadas.

A auto-arrumação pode ser estática ou dinâmica. Na *auto-arrumação estática*, a estrutura formada é estável e o processo não se inverte facilmente. Dois exemplos são o enrolamento de cadeias de polipeptídeos para formar a molécula de proteína e a formação da hélice dupla do DNA. A *auto-arrumação dinâmica* envolve interações que dissipam energia e podem ser facilmente invertidas. Dois exemplos são as reações químicas oscilantes e a convecção. Em escala macroscópica, o movimento coordenado de um cardume de peixes ou um bando de aves migratórias são considerados exemplos de auto-arrumação dinâmica. A área mais promissora da auto-arrumação, entretanto, está na região intermediária entre o molecular e o macroscópico, na qual pode vir a ser possível desenhar nanossensores e nanomáquinas capazes de realizar determinadas tarefas. No momento, só podemos usar com vantagem a auto-arrumação onde ela já existe na natureza. Entretanto, o desenho de materiais que podem se auto-arrumar é uma estratégia que poderá resultar, muito em breve, em materiais capazes de responder a estímulos e agir de modo aparentemente inteligente.

Você talvez usará um material auto-arrumado da próxima vez que for patinar. Alguns tipos de patins contêm um "gel inteligente", que é líquido na temperatura normal mas se organiza em um gel firme e emborrachado à temperatura do corpo. O gel enche o espaço entre a sola da bota de patins e os lados, e após a colocação da bota ele se ajusta à forma exata do pé. Um gel como este é geralmente feito por uma suspensão em água de moléculas orgânicas com cadeias longas contendo regiões diferentes, algumas das quais exercem forças intermoleculares fortes e outras exercem forças intermoleculares fracas. A temperatura determina como as cadeias se enrolam. Em temperaturas baixas, as regiões sujeitas a forças intermoleculares fortes se dirigem para dentro e as moléculas permanecem em solução. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, essas regiões viram-se para fora e atraem outras cadeias para formar um arranjo flexível, porém firme.

Na reação de Belousov-Zhabotinskii, belos desenhos regulares formam-se espontaneamente quando as concentrações de reagentes e produtos oscilam devido a reações em competição.

(a) $-CO_2^-$ $-NH_3^+$ (b) Água (c) (d) Meio apolar

Estes quatro tipos de forças são responsáveis pelo comportamento adaptativo dos géis inteligentes. As diferentes forças entram em ação quando o arranjo das cadeias dos polímeros que compõem o gel são perturbadas. (a) Regiões iônicas, com carga, podem atrair ou repelir umas às outras. (b) Regiões hidrofóbicas, apolares, excluem a água. (c) Ligações hidrogênio podem se formar entre duas cadeias. (d) Interações dipolo-dipolo podem atrair ou repelir cadeias.

Um outro tipo de gel se expande e se contrai quando sua estrutura muda, em resposta a sinais elétricos, e está sendo estudado para uso em pernas artificiais que poderiam funcionar como se fossem pernas vivas. Um material em estudo para uso como músculo artificial contém uma mistura de polímeros, óleo de silicone (um polímero com um esqueleto $-(O-Si-O-Si-)_n-$ e cadeias laterais de hidrocarbonetos) e sais. Quando expostas a um campo elétrico, as moléculas do gel mole se rearranjam e o material se contrai e endurece. Se sofrer um choque, o material endurecido pode quebrar mas, ao amolecer, o gel se forma novamente. A transição entre gel e sólido é, portanto, reversível.

Como Você Poderia Contribuir?

As propriedades dos materiais auto-arrumados têm de ser estudadas e classificadas. Por exemplo, como as moléculas reconhecem umas às outras em uma mistura? Além disso, estratégias para promover a auto-arrumação têm de ser elaboradas. Conjuntos simples em duas dimensões já foram criados e essas técnicas têm de ser expandidas para as três dimensões. As aplicações estão começando a aparecer em nanotecnologia e nos campos da microeletrônica e da robótica, e também em sistemas ainda maiores, como microprocessadores e *chips* de memória de computadores.

Exercícios Relacionados: 15.92 e 15.93

Leitura Complementar: R. Dagani, "Intelligent gels," *Chemical and Engineering News*, June 9, 1997, pp. 26–27. R. S. Langer and J. P. Vacanti, "Tissue engineering: The challenges ahead," *Scientific American*, April, 1999, pp. 86–89. G. Whitesides e B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales," *Science*, vol. 295, March 29, 2002, pp. 2418-2421.

numerosos grupos polares formam ligações hidrogênio com a água. Ao resfriar, as cadeias de proteína ligam-se novamente, formando teias tridimensionais que ocluem muitas moléculas de água, além de moléculas de açúcar, corantes e agentes flavorizantes. O resultado é um gel: uma rede aberta de cadeias de proteínas que mantém a água em uma estrutura sólida flexível.

TABELA 15.7 Classificação dos Colóides*

Fase dispersa	Meio de dispersão	Nome técnico	Exemplos
sólido	gás	aerossol	fumaça
líquido	gás	aerossol	spray de cabelo, névoa, cerração
sólido	líquido	sol ou gel	tinta de impressão, tintas
líquido	líquido	emulsão	leite, maionese
gás	líquido	espuma	espuma extintora de incêndios
sólido	sólido	dispersão sólida	vidro rubi (Au em vidro), algumas ligas
líquido	sólido	dispersão sólida	betume asfáltico, sorvetes
gás	sólido	emulsão sólida	espuma isolante

*Baseado em R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, vol. 1 (Oxford: Oxford University Press, 1987).

FIGURA 15.28 Os raios *laser* são invisíveis. Entretanto, eles podem ser vistos quando passam através de meios enfumaçados por causa do espalhamento da luz pelas partículas coloidais suspensas no ar.

Aglomerados de metais podem formar suspensões coloidais. Aglomerados coloidais de cobre, prata e ouro em vidro são responsáveis por algumas das cores vívidas dos vitrais das catedrais medievais. Até mesmo suspensões de aglomerados de metais são conhecidas (Fig. 15.29). A cor do colóide metálico depende do tamanho da partícula. Quanto menor for a partícula, menor será a freqüência da luz absorvida.

Muitos precipitados, como $Fe(OH)_3$, formam inicialmente suspensões coloidais. As pequenas partículas não se depositam devido ao **movimento Browniano**, o movimento de pequenas partículas resultante do constante bombardeamento por moléculas de solventes. O sol é também estabilizado pela adsorção de íons na superfície das partículas. Os íons atraem uma camada de moléculas de água que impede a aderência das partículas.

Os colóides são suspensões de partículas muito pequenas para serem vistas com um microscópio óptico, mas suficientemente grandes para espalharem a luz.

15.14 Fósforos e Outros Materiais Luminescentes

Chamamos de **incandescência** a luz emitida por um corpo aquecido, como o filamento de uma lâmpada, ou as partículas de fuligem aquecidas da chama de uma vela. **Luminescência** é a emissão de luz por outro processo que não seja a incandescência. Por exemplo, quando o peróxido de hidrogênio reage com cloro, o O_2 formado pela oxidação de H_2O_2 pode ser produzido em estados energeticamente excitados e emitir luz quando elimina o excesso de energia. Esse processo é outro exemplo de quimioluminescência (Seção 15.1), isto é, a emissão de luz por produtos que se formam em estados energeticamente excitados quando os reagentes são misturados (Fig. 15.30). Os bastões de luz usados para a iluminação de emergência brilham com a luz de um processo quimioluminescente. A *bioluminescência* é uma forma de quimioluminescência produzida por organismos vivos. Por exemplo, a enzima *luciferase* produz o composto luminescente luciferina em vaga-lumes e algumas bactérias.

A **fluorescência** é a emissão de luz por moléculas excitadas por radiação de alta freqüência. Por exemplo, observa-se a fluorescência, com freqüência, na região visível do espectro quando uma substância é iluminada com radiação ultravioleta. A fluorescência dura apenas enquanto dura a iluminação. A **fosforescência** é a emissão de luz por uma molécula que continua excitada depois que o estímulo cessou. Os brinquedos que brilham no escuro são fosforescentes. A **triboluminescência** é a luminescência que resulta de um impacto mecânico em um cristal. Ela é observada em muitas substâncias cristalinas e pode ser vista quando cristais de açúcar são martelados ou esmagados em uma sala escura. A luminescência é emitida pelo gás nitrogênio preso que escapa do cristal enquanto está em um estado excitado.

O desenvolvimento das telas planas de computador e de televisão depende do desenho de **fósforos** estáveis e brilhantes, materiais fosforescentes que brilham quando ativados pelo impacto de elétrons em alta velocidade. O impacto dos elétrons excita o fósforo a um estado energeticamente mais alto e o material emite fótons de radiação eletromagnética. Os fósforos usados em tubos de raios catódicos, como os de aparelhos de televisão e de computador, devem parar de brilhar logo que o feixe de elétrons se movimenta, para que a imagem possa mudar rapidamente.

Aglomerados formados por três fósforos são usados em cada ponto da tela das televisões coloridas ou monitores de computador. O sulfeto de zinco dopado com um metal do bloco *d* é

FIGURA 15.29 A estabilidade dos colóides é ilustrada por este líquido violeta, um colóide do metal ouro que sobreviveu intacto desde que foi preparado por Michael Faraday, em 1857.

comumente usado nesses fósforos. O ZnS ativado com prata é normalmente usado para a cor azul e o ZnS ativado com cobre, para a cor verde. O sulfeto de zinco sólido é um isolante, com uma grande diferença de energia entre as bandas de condutância e de valência. O metal ativador tem um nível de energia situado entre essas duas bandas. Quando o sulfeto de zinco é atingido por elétrons com energia suficiente, um de seus elétrons é excitado até a banda de condução, deixando uma vacância positiva na rede. A vacância "viaja" até um átomo do metal ativador. O elétron excitado volta, então, da banda de condução para a vacância, emitindo luz de comprimento de onda correspondente à diferença de energia entre o metal ativador e o estado excitado.

As lâmpadas de neônio brilham devido à excitação dos átomos de neônio por uma descarga elétrica: todo o volume do gás brilha. Nas lâmpadas fluorescentes, a luz é gerada na superfície do tubo. O interior do tubo é revestido com uma camada fina de um fósforo, como o halogenofosfato de cálcio, $Ca(PO_4)_3F_{1-x}Cl_x$, dopado com íons manganês(II) e antimônio(III). O tubo é evacuado e uma pequena quantidade de vapor de mercúrio é introduzida antes que o tubo seja selado. Quando a lâmpada é acesa, uma descarga de alta voltagem excita os átomos de mercúrio, que emitem radiação, geralmente na região ultravioleta em 254 nm e 158 nm. Os fósforos dopados absorvem a radiação e emitem luz visível de comprimentos de onda menores. O fósforo dopado com antimônio(III) emite luz azul e o dopado com manganês(II) emite luz amarela. O resultado é uma luz que parece quase branca.Os materiais fluorescentes são muito importantes em pesquisas médicas. Corantes como a fluoresceína (**21**) podem ser ligados a moléculas de proteína, que pode ser acompanhada em um sistema biológico pela excitação da fluoresceína e detecção da emissão. O uso de materiais fluorescentes permite detectar concentrações muito menores do que seria possível sem eles. Como os materiais fluorescentes também podem ser ativados por radioatividade, eles são também em detetores de cintilação para medir a radiação (veja o Capítulo 17).

Os materiais luminescentes liberam energia na forma de luz quando eles retornam dos estados excitados.

FIGURA 15.30 A quimioluminescência, a emissão de luz provocada por uma reação química, ocorre quando peróxido de hidrogênio é adicionado a uma solução do composto orgânico perileno. Embora o peróxido de hidrogênio tenha fluorescência própria, a luz deste exemplo é emitida pelo perileno.

Media Link **Lab Video** Figura 15.30 Composto orgânico emissor de luz

Ortovanadato de ítrio ativado por európio é freqüentemente utilizado como o fósforo de cor vermelha.

21 Fluoresceína

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Predizer e explicar as tendências periódicas das propriedades dos elementos dos Grupos 15/V a 18/VIII.
- ❑ 2 Explicar as propriedades dos óxidos e oxoácidos dos ametais em termos do número de oxidação dos ametais e da identificação dos anidridos ácidos.
- ❑ 3 Descrever como o nitrogênio é obtido do ar e convertido em compostos úteis.
- ❑ 4 Descrever as estruturas e as propriedades dos óxidos de nitrogênio, de fósforo e de enxofre.
- ❑ 5 Descrever o caráter ácido e básico da água e do peróxido de hidrogênio, e comparar suas funções como agentes oxidantes e redutores.
- ❑ 6 Descrever os nomes, propriedades e reações dos principais compostos formados pelos membros dos Grupos 15/V a 18/VIII.
- ❑ 7 Descrever e escrever equações balanceadas para as principais reações usadas para obter os elementos dos Grupos 15/V a 17/VII.
- ❑ 8 Explicar a baixa reatividade dos gases nobres e o fato de que a facilidade de formação de compostos aumenta de cima para baixo no grupo.
- ❑ 9 Explicar as propriedades dos materiais coloidais e luminescentes.

EXERCÍCIOS

Grupo 15/V

15.1 Nos compostos que forma, o nitrogênio pode ser encontrado com números de oxidação na faixa −3 a +5. Dê um exemplo de composto ou íon de nitrogênio para cada um dos números de oxidação inteiros possíveis.

15.2 Dê o número de oxidação do fósforo em (a) fósforo branco; (b) fósforo vermelho; (c) fosfina, PH_3; (d) difosfina, P_2H_4; (e) PCl_3; (f) PF_5; (g) íon fosfato, PO_4^{3-}; (h) íon hidrogenofosfito, HPO_3^{2-}.

15.3 A uréia, $CO(NH_2)_2$, reage com água para formar carbonato de amônio. Escreva a equação química e calcule a massa de carbonato de amônio que pode ser obtida a partir de 4,0 kg de uréia.

15.4 (a) O ácido nitroso reage com hidrazina em solução ácida para formar ácido hidrazóico, HN_3. Escreva a equação química e determine a massa de ácido hidrazóico que pode ser produzido a partir de 15,0 g de hidrazina. (b) Sugira um método para preparar a azida de sódio, NaN_3. (c) A produção do ácido hidrazóico é o resultado da oxidação ou da redução da hidrazina?

15.5 A azida de chumbo, $Pb(N_3)_2$, é usada como detonador. (a) Que volume de nitrogênio em condições normais (1 atm, 0°C) 1,5 g de azoteto de chumbo produz quando se decompõe no metal chumbo e no gás nitrogênio? (b) 1,5 g de azida de mercúrio(II), $Hg(N_3)_2$, que é também usada como detonador, produziria um volume maior ou menor de gás, sabendo os produtos da decomposição são o metal mercúrio e o gás nitrogênio? (c) As azidas de metal são, em geral, explosivos potentes. Por quê?

15.6 A azida de sódio é usada para inflar os balões de gás de segurança em automóveis. Que massa de azida de sódio sólida é necessária para formar 100. L de N_2, em 1,5 atm e 20°C?

15.7 Os anidridos ácidos de nitrogênio mais comuns são N_2O, N_2O_3 e N_2O_5. Escreva as fórmulas dos ácidos correspondentes e as equações químicas da formação dos ácidos pela reação dos anidridos com água.

15.8 Os anidridos ácidos de fósforo mais comuns são P_4O_6 e P_4O_{10}. Escreva as fórmulas dos ácidos correspondentes e as equações químicas para a formação dos ácidos pela reação dos anidridos com água.

15.9 (a) O pentacloreto de fósforo sólido existe como $PCl_4^+PCl_6^-$. Escreva as estruturas de Lewis dos dois íons e prediga suas formas pela teoria VSEPR. (b) Em contraste, PBr_5 é encontrado como $PBr_4^+Br^-$ no estado sólido. Essa diferença é atribuída ao volume, relativamente pequeno do átomo de fósforo, que daria origem a repulsões Br—Br. Sabendo que as distâncias médias P—Cl e P—Br são 204 pm e 220. pm, respectivamente, calcule quais seriam as distâncias entre os átomos de bromo em um íon hipotético PBr_6^-, e compare esse valor com os raios atômicos e de van der Waals do átomo de bromo. (c) Repita o cálculo e a comparação para o íon PCl_6^-. O raio de van der Waals de Br é 195 pm e o de Cl é 181 pm.

15.10 Examine a estrutura do óxido de fósforo(III), encontrada no *site* deste livro. (a) Escreva a estrutura de Lewis da molécula. (b) Será que ela obedece a regra do octeto? (c) Que fragmentos de hidrocarboneto são isolobulares (veja o Exercício 2.83) com os átomos de fósforo e oxigênio dessa estrutura? (d) Prediga a fórmula de um hidrocarboneto estável que tenha estrutura semelhante à do óxido de fósforo(III).

15.11 (a) Calcule a entalpia padrão de reação da reação do dióxido de nitrogênio com água para produzir ácido nítrico em água e óxido nítrico (b) Cálcule a entalpia padrão de solução do ácido nítrico.

15.12 A reação de $PCl_5(g)$ com água para dar uma mistura de ácido clorídrico e ácido fosfórico, em água, é espontânea (no sentido de que $K > 1$) em 298 K?

Grupo 16/VI

15.13 Escreva equações para (a) a queima do lítio em oxigênio; (b) a reação do metal sódio com água; (c) a reação do gás flúor com água; (d) a oxidação de água no anodo de uma célula eletrolítica.

15.14 Escreva equações para a reação de (a) óxido de sódio com água; (b) peróxido de sódio com água; (c) dióxido de enxofre com água; (d) dióxido de enxofre com oxigênio na presença do catalisador pentóxido de vanádio.

15.15 Complete e equilibre as seguintes equações simplificadas:
(a) $H_2S(aq) + O_2(g) \rightarrow$
(b) $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow$
(c) $H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow$

15.16 Complete e equilibre as seguintes equações:
(a) $FeS(s) + HCl(aq) \rightarrow$
(b) $H_2(g) + S_8(s) \rightarrow$
(c) $S_2Cl_2(l) + Cl_2(g) \rightarrow$

15.17 (a) Escreva a estrutura de Lewis do H_2O_2 e prediga o ângulo aproximado da ligação H—O—O. Qual dos seguintes íons seria oxidado por peróxido de hidrogênio em meio ácido (b) Cu^+; (c) Mn^{2+}; (d)Ag^+; (e) F^-

15.18 (a) Escreva a estrutura de Lewis do oleum, $(HO)_2OSOSO(OH)_2$, preparado pelo tratamento do ácido sulfúrico com SO_3. (b) Determine as cargas formais dos átomos de enxofre e oxigênio. (c) Qual é o número de oxidação do enxofre nesse composto?

15.19 Se 2,00 g de peróxido de sódio forem dissolvidos para formar 200. mL de uma solução em água, qual será o pH da solução? Para H_2O_2, $K_{a1} = 1{,}8 \times 10^{-12}$ e K_{a2} é desprezível.

15.20 Qual é o pH de 0,040 M NaSH(aq)?

15.21 Descreva a tendência da acidez dos compostos binários de hidrogênio dos elementos do Grupo 16/VI e explique-a em termos da energia da ligação.

15.22 Os possíveis produtos do tratamento do sulfeto de chumbo(II) com peróxido de hidrogênio são óxido de chumbo(IV) e dióxido de enxofre ou, então, sulfato de chumbo(II). (a) Escreva as equações balanceadas das duas reações. (b) Use os dados disponíveis no Apêndice 2A para determinar qual é a reação mais provável.

15.23 (a) Calcule a entalpia padrão de dissolução do $H_2SO_4(l)$ em água. (b) Estime a temperatura da solução se 10,00 g de $H_2SO_4(l)$ forem dissolvidos em 500,0 mL de água, em 25°C. Imagine que todo o calor produzido foi utilizado no aumento da temperatura da água e que a variação do volume da solução é desprezível.

15.24 (a) Calcule o potencial padrão da reação de peróxido de hidrogênio com Fe^{2+} em solução ácida. Será que essa reação é espontânea? Veja o Apêndice 2B. (b) Que problema ocorrerá se tentarmos obter a reação de oxidação em meio básico?

Grupo 17/VII

15.25 Descreva a preparação do flúor, do cloro, do bromo e do iodo elementares.

15.26 (a) Em que forma está o cloro nas piscinas? (b) A que propriedade química essa substância deve sua capacidade de desinfetar?

15.27 Identifique o número de oxidação dos átomos de halogênio em (a) ácido hipoiodoso; (b) ClO_2; (c) heptóxido de dicloro; (d) $NaIO_3$.

15.28 Identifique o número de oxidação dos átomos de halogênio em (a) heptafluoreto de iodo; (b) periodato de sódio; (c) ácido hipobromoso; (d) clorito de sódio.

15.29 Escreva as equações químicas balanceadas de (a) a decomposição térmica de clorato de potássio na ausência de catalisador; (b) a reação de bromo com água; (c) a reação entre cloreto de sódio e ácido sulfúrico concentrado. (d) Identifique cada reação como uma reação ácido-base de Brønsted, ácido-base de Lewis ou redox.

15.30 Escreva as equações químicas balanceadas da reação do cloro com água em (a) uma solução neutra; (b) uma solução básica diluída; (c) uma solução básica concentrada. (d) Mostre que cada uma delas é uma reação de desproporcionação.

15.31 (a) Arrange os oxoácidos de cloro na ordem crescente de poder oxidante. (b) Sugira uma interpretação da ordem proposta em termos de números de oxidação.

15.32 (a) Arrange os ácidos hipo-halogenosos na ordem crescente de poder oxidante. (b) Sugira uma interpretação da ordem proposta em termos das eletronegatividades.

15.33 Escreva as estruturas de Lewis de Cl_2O. Prediga a forma da molécula e estime o ângulo de ligação Cl—O—Cl.

15.34 Escreva a estrutura de Lewis do BrF_3. Qual é a hibridação do átomo de bromo na molécula?

15.35 Lance em gráfico a energia livre padrão de formação dos halogenetos de hidrogênio em função do número do período dos halogênios. Que conclusões podem ser tiradas do gráfico?

15.36 Examine o gráfico dos pontos de ebulição normal dos halogenetos de hidrogênio dado na Fig. 5.8. Explique a tendência do gráfico.

15.37 Use os dados do Apêndice 2B para determinar se o gás cloro oxidará Mn^{2+} para formar o íon permanganato em uma solução ácida.

15.38 (a) Use os dados do Apêndice 2B para determinar qual é o oxidante mais forte, ozônio ou flúor. (b) Será que sua resposta dependeria do fato do meio ser ácido ou básico?

15.39 A concentração de íons F^- pode ser medida pela adição de excesso de uma solução de cloreto de chumbo(II) e a obtenção do peso do precipitado de clorofluoreto de chumbo(II) (PbClF). Calcule a molaridade dos íons F^- em 25,00 mL de uma solução que produz 0,765 g de um precipitado de cloro-fluoreto de chumbo.

15.40 Suponha que 25,00 mL de uma solução de iodo em água foi titulada com 0,0250 M $Na_2S_2O_3(aq)$, usando amido como indicador. A cor azul do complexo iodo-amido desapareceu quando 27,65 mL da solução de tiossulfato foi adicionada. Qual era a concentração molar de I_2 na solução original? A reação de titulação é $I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$.

15.41 Calcule o calor liberado quando perclorato de amônio (1,00 kg) reage com pó de alumínio (1,00 kg) como combustível de foguete $3\,NH_4ClO_4(s) + 3\,Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + AlCl_3(s) + 6\,H_2O(g) + 3\,NO(g)$.

15.42 (a) Use dados dos Apêndices para calcular a energia livre padrão da reação $Cl_2(s) + H_2O(l) \rightarrow HClO(aq) + HCl(aq)$. (b) Qual é a constante de equilíbrio desse processo?

Grupo 18/VIII

15.43 Quais são as fontes de produção de hélio e argônio?

15.44 Quais são as fontes de produção de criptônio e xenônio?

15.45 Determine o número de oxidação dos gases nobres em (a) KrF_2; (b) XeF_6; (c) KrF_4; (d) XeO_4^{2-}

15.46 Determine o número de oxidação dos gases nobres em (a) XeO_3; (b) XeO_6^{4-}; (c) XeF_2; (d) $HXeO_4^-$.

15.47 O tetrafluoreto de xenônio é um agente oxidante poderoso. Em uma solução ácida, ele se reduz a xenônio. Escreva a semi-reação correspondente.

15.48 Complete e balanceie as seguintes reações:
(a) $XeF_6(s) + H_2O(l) \rightarrow XeO_3(aq) + HF(aq)$
(b) $Pt(s) + XeF_4(s) \rightarrow$
(c) $Kr(g) + F_2(g) \xrightarrow{\text{discarga elétrica}}$

15.49 Prediga a acidez relativa de H_2XeO_4 e H_4XeO_6. Explique suas conclusões.

15.50 Prediga o poder oxidante relativo de H_2XeO_4 e H_4XeO_6. Explique suas conclusões.

Impacto nos Materiais

15.51 Distinga entre uma espuma e um sol. Dê um exemplo de cada, pelo menos.

15.52 Distinga entre uma emulsão e um gel. Dê um exemplo de cada, pelo menos.

15.53 Classifique estes alimentos pelo tipo de colóide: (a) iogurte; (b) *marshmallow*; (c) suco de laranja.

15.54 Que tipos de forças intermoleculares são as principais responsáveis pela formação do colóide em (a) sobremesa de gelatina; (b) pudim à base de amido; (c) merengue?

15.55 Distinga fluorescência de fosforescência.

15.56 Na fluorescência, como a energia da radiação emitida compara-se com a energia de radiação excitante?

15.57 Qual é a função do gás mercúrio na produção da luz de uma lâmpada de vapor de mercúrio?

15.58 Qual é a principal diferença entre os mecanismos de funcionamento das lâmpadas de neônio e das lâmpadas fluorescentes?

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

15.59 (a) Escreva a estrutura de Lewis do íon azida, N_3^-. (b) Atribua cargas formais a cada átomo. (c) O texto mostra que o número de oxidação do nitrogênio no íon azida é $-\frac{1}{3}$. Você considera, levando em conta a estrutura de Lewis, que essa afirmação é apropriada? Explique. (d) Em geral, que circunstâncias levam a números de oxidação fracionários?

15.60 Na fase gás, o fósforo existe na forma de moléculas tetraédricas, P_4. A entalpia padrão de reação de $P_4(g) \rightarrow P_2(g)$ é $+217\ kJ\cdot mol^{-1}$. A entalpia da ligação P—P no P_4 é 200 $kJ\cdot mol^{-1}$. (a) Calcule a energia de ligação de P_2. (b) Compare sua resposta com a entalpia de ligação de N_2. Sugira uma razão para a diferença entre as duas entalpias de ligação.

15.61 Consulte o Apêndice 2B e arranje os halogênios na ordem crescente do poder oxidante em água.

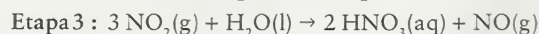
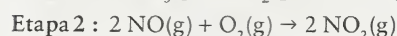
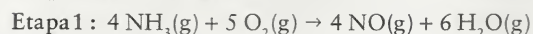
15.62 Consulte o Apêndice 2B e arranje S, O_2 (a H_2O), Cl_2 e H_2O_2 (a H_2O) na ordem crescente do poder oxidante em água.

15.63 O sulfeto de arsênio(III) é oxidado por uma solução de peróxido de hidrogênio ácida ao íon arsenato, AsO_4^{3-}. Escreva a equação química e as reações parciais de oxidação e redução da reação.

15.64 Determine os valores de $\Delta H_r°$ e $\Delta S_r°$ de cada etapa do processo de Ostwald de produção do ácido nítrico. Prediga as condições de pressão e temperatura que favorecem a formação dos produtos em cada caso.

Etapa 1 : $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$

Etapa 2 : $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$

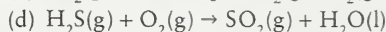
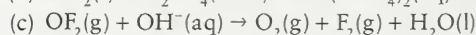
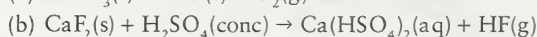
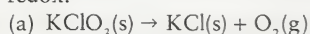
Etapa 3 : $3\,NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$

15.65 Quando a entalpia de vaporização da água é dividida pelo ponto de ebulição (na escala Kelvin), o resultado é $110\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. No caso do sulfeto de hidrogênio, o mesmo cálculo dá $88\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Explique por que o valor obtido para a água é maior do que o obtido para o sulfeto de hidrogênio.

15.66 Equilibre as seguintes equações simplificadas e classifique as reações como ácido-base de Brønsted, ácido-base de Lewis ou redox.

(a) $KClO_3(s) \rightarrow KCl(s) + O_2(g)$

(b) $CaF_2(s) + H_2SO_4(conc) \rightarrow Ca(HSO_4)_2(aq) + HF(g)$

(c) $OF_2(g) + OH^-(aq) \rightarrow O_2(g) + F_2(g) + H_2O(l)$

(d) $H_2S(g) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(l)$

15.67 Use o banco de dados de moléculas disponível no *site* deste livro para comparar as estruturas do óxido de fósforo(III) e do óxido de fósforo(V). Desenhe as estruturas de Lewis das duas moléculas. Inclua em sua discussão uma análise das cargas formais, as ordens das ligações fósforo-oxigênio e as distâncias das ligações fósforo-oxigênio. Encontre as distâncias P—O em uma referência-padrão de biblioteca. Será que as distâncias de ligação estão de acordo com as predições feitas a partir das estruturas de Lewis?

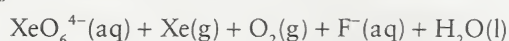
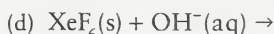
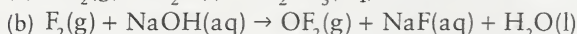
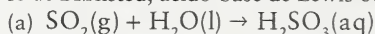
15.68 O gás mostarda é um líquido volátil formado por moléculas orgânicas de enxofre (veja a estrutura 16). (a) Escreva uma equação química balanceada para a produção do gás mostarda. (b) Qual é a hibridação do átomo de enxofre? (c) Sugira um mecanismo para a reação.

15.69 Equilibre as equações e classifique as reações como ácido-base de Brønsted, ácido-base de Lewis ou redox.

(a) $SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3(aq)$

(b) $F_2(g) + NaOH(aq) \rightarrow OF_2(g) + NaF(aq) + H_2O(l)$

(c) $S_2O_3^{2-}(aq) + Cl_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HSO_4^-(aq) + H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$

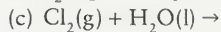
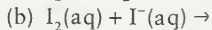
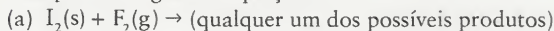
(d) $XeF_6(s) + OH^-(aq) \rightarrow XeO_6^{4-}(aq) + Xe(g) + O_2(g) + F^-(aq) + H_2O(l)$

15.70 Prediga a fórmula e a estrutura de Lewis do anidrido que corresponde a cada um dos seguintes ácidos: (a) $HClO$; (b) HIO_3; (c) $HClO_4$

15.71 Complete as seguintes equações:

(a) $I_2(s) + F_2(g) \rightarrow$ (qualquer um dos possíveis produtos)

(b) $I_2(aq) + I^-(aq) \rightarrow$

(c) $Cl_2(g) + H_2O(l) \rightarrow$

(d) $F_2(g) + H_2O(l) \rightarrow$

15.72 A concentração dos íons Cl^- pode ser medida gravimetricamente pela precipitação do cloreto de prata, com nitrato de prata como reagente de precipitação, na presença de ácido nítrico diluído. O precipitado branco é filtrado e sua massa é determinada. (a) Calcule a concentração do íon Cl^- em 50,00 mL de uma solução que produziu um precipitado de cloreto de prata de massa 1,972 g. (b) Por que o método não é apropriado para medir a concentração de íons fluoreto?

15.73 Os fluoretos de xenônio são usados como agentes de fluoração de compostos orgânicos e inorgânicos. O tetrafluoreto de xenônio reage com tetrafluoreto de enxofre para produzir o hexafluoreto de enxofre. Que massa de hexafluoreto de enxofre pode ser produzida a partir de 330,0 g de tetrafluoreto de xenônio e 250,0 g de tetrafluoreto de enxofre?

15.74 (a) Quando Xe e Pt são tratados com gás flúor sob pressão, em 200°C, o sólido iônico $XeF_5^+PtF_6^-$ se forma. Escreva a estrutura de Lewis de XeF_5^+ e use a teoria VSEPR para predizer sua forma. (b) Quando duas moléculas de XeF_2 reagem com uma molécula de AsF_5, o composto resultante tem a fórmula $Xe_2F_3^+AsF_6^-$. Prediga a estrutura do íon $Xe_2F_3^+$.

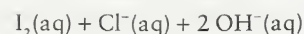
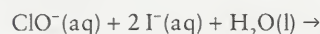
15.75 Use fontes de referência padrão para determinar a composição química e a cor dos minerais auripigmento e realgar. Encontre um uso para essas substâncias.

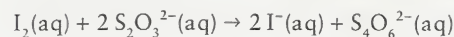
15.76 Os Capítulos 14 e 15 foram organizados em grupos. Discuta se seria útil organizar os elementos de acordo com o período e dê exemplos das tendências úteis que poderiam ser reveladas por esse caminho.

15.77 O íon azida tem raio iônico 148 pm e forma muitos compostos iônicos e covalentes semelhantes aos dos halogenetos. (a) Escreva a fórmula de Lewis para o íon azida e prediga o ângulo de ligação N—N—N. (b) Com base no raio iônico, onde, no Grupo 17/VII, você colocaria o íon azoteto? (c) Compare a acidez do ácido hidrazóico com a dos ácidos halogenídricos e explique as diferenças (para HN_3, $K_a = 1{,}7 \times 10^{-5}$). (d) Escreva as fórmulas de três azidas iônicas ou covalentes.

15.78 A concentração do íon nitrato em uma solução básica pode ser determinada pela seguinte seqüência de etapas: (1) o metal zinco reduz os íons nitrato a amônia em uma solução básica em água; (2) amônia passa por uma solução que contém uma quantidade conhecida, mas em excesso, de HCl(aq); (3) o HCl(aq) que não reagiu é titulado com uma solução-padrão de NaOH(aq). (a) Escreva as equações químicas balanceadas das três reações. (b) Uma amostra de 25,00 mL de água de um poço rural contaminada com $NO_3^-(aq)$ foi tratada com excesso do metal zinco. O gás amônia produzido foi colocado em 50,00 mL de uma solução $2{,}50 \times 10^{-3}$ M HCl. O HCl(aq) que não reagiu foi titulado até o ponto estequiométrico com 28,22 mL de $1{,}50 \times 10^{-3}$ M NaOH(aq). Qual é a concentração molar do íon nitrato da água do poço?

15.79 A concentração de íons hipoclorito em uma solução pode ser determinada pela adição de uma amostra de volume conhecido a uma solução contendo excesso de íons I^-, que são oxidados a iodo:

$$ClO^-(aq) + 2\,I^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow I_2(aq) + Cl^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

A concentração de iodo é então medida por titulação com tiossulfato de sódio:

$$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

Em um experimento, 10,00 mL de solução de ClO^- foram adicionados a uma solução de KI, que, por sua vez, exigiu 28,34 mL de 0,110 M $Na_2S_2O_3(aq)$ para atingir o ponto estequiométrico. Calcule a concentração molar de íons ClO^- da solução original.

15.80 O íon triiodeto (I_3^-), que forma uma solução marrom em água, é obtido na reação $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$. A constante de equilíbrio da formação de I_3^- em 298 K é 698. Se 35,0 g de I_2 sólido foram adicionados a 250. mL de 0,50 M KI(aq), qual é a concentração molar de I_3^- no equilíbrio? Quantos gramas de I_2 estão presentes no equilíbrio? Imagine que o volume da solução não mudou pela adição de I_2.

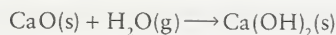
15.81 Explique a observação de que a solubilidade em água geralmente aumenta de cloro para iodo em halogenetos iônicos com baixo caráter covalente (como os halogenetos de potássio), mas decresce de cloro para iodo em halogenetos iônicos

em que as ligações são significativamente covalentes (como os halogenetos de prata).

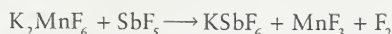
15.82 Explique a observação de que os pontos de fusão e ebulição geralmente diminuem de flúor para iodo em halogenetos iônicos, mas aumentam de flúor para iodo em halogenetos moleculares.

15.83 Um procedimento comum para secar compostos com pouca umidade é armazená-los em um recipiente fechado, na presença de um agente dessecante, às vezes sob vácuo. O óxido de cálcio e o P_4O_{10} são usados para esse propósito. Usando os dados disponíveis neste livro, determine qual dessas duas substâncias seria o melhor agente dessecante. As reações correspondentes são

$$CaO(s) + H_2O(g) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$$

$$P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(g) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(s)$$

A energia livre padrão de formação do H_3PO_4 sólido é $-1.119{,}2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$.

15.84 Como o F_2 é muito agressivo, uma síntese química da substância não foi desenvolvida até os primeiros anos da década de 80. A equação simplificada da reação é:

$$K_2MnF_6 + SbF_5 \longrightarrow KSbF_6 + MnF_3 + F_2$$

Suponha que 125,0 g de K_2MnF_6 reage com excesso de SbF_5, em 298 K e 1,0 atm. Qual é o volume do gás flúor produzido?

15.85 (a) Use os dados disponíveis no Apêndice 2B para determinar o potencial-padrão da reação redox $2\,Ag^+(aq) + 2\,I^-(aq) \rightarrow 2\,Ag(s) + I_2(s)$. Esse processo é espontâneo? (b) Quando volumes iguais de 2,0 M $AgNO_3(aq)$ e 2,0 M NaI(aq) são misturados, a reação redox descrita na parte (a) não ocorre. Em seu lugar, obtém-se um precipitado de AgI. Por que a reação redox não ocorre? Fundamente sua resposta com cálculos apropriados.

15.86 (a) Desenhe o diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares de O_2. Use o diagrama para determinar a ordem de ligação e as propriedades magnéticas de O_2. (b) Que propriedade molecular do oxigênio é explicada por esse diagrama de orbitais moleculares, mas não pela estrutura de Lewis? (c) Descreva a natureza do orbital molecular ocupado de mais alta energia. Ele é ligante, antiligante ou não-ligante? (d) Prediga a ordem de ligação e as propriedades magnéticas do íon peróxido e do íon superóxido na base da teoria dos orbitais moleculares.

15.87 (a) O íon nitrosila, NO^+, é isoeletrônico com N_2 e tem dois elétrons a menos do que O_2. O íon é estável e pode ser adquirido na forma dos sais hexafluorofosfato (PF_6^-) ou tetrafluoroborato (BF_4^-). Desenhe um diagrama de orbitais moleculares e compare-o com os de N_2 e O_2. (b) NO^+ é diamagnético. Será que com essa informação poderíamos dizer qual dos orbitais, σ_{2p} ou π_{2p}, tem energia maior?

15.88 (a) Desenhe a estrutura de Lewis de N_2O_3. (b) Qual é a ordem de ligação de N—N? (c) Explique por que N_2O_3 adota essa estrutura, mas o composto análogo de fósforo adota a estrutura P_4O_6.

Media Link

15.89 Pirita é um mineral de enxofre de fórmula FeS_2. Encontre a célula unitária da pirita no *site* deste livro. (a) Qual é o tipo de célula unitária adotado pela pirita? (b) Descreva as localizações dos átomos de ferro e enxofre nessa célula unitária (faces, arestas, vértices, etc.). (c) Com base nessas informações, como você descreveria melhor os números de oxidação do ferro e do enxofre na pirita?

Media Link

15.90 A estrutura da apatita, $Ca_5(PO_4)_3X$ (em que X é um ânion monovalente como OH^-, F^- ou Cl^-) pode ser encontrada no *site* deste livro. A partir desse modelo, determine (a) o tipo de célula unitária adotado pela apatita; (b) o número de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} da célula unitária; (c) as localizações dos íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} (faces, arestas, vértices, etc.). (d) O que está faltando no modelo do *site* da estrutura da apatita?

15.91 O estado fundamental de O_2 tem dois elétrons π^* desemparelhados com spins paralelos. Existem dois estados excitados de baixa energia. O estado A tem os dois elétrons π^* com os spins antiparalelos em orbitais diferentes. O estado B tem os dois elétrons π^* emparelhados no mesmo orbital. (a) As energias dos estados excitados estão $94{,}72\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ e $157{,}85\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ acima do estado fundamental. Que estado corresponde a que energia de excitação? (b) Qual é o comprimento de onda da radiação absorvida na transição do estado fundamental ao primeiro estado excitado?

15.92 (a) Examine as substâncias mostradas nas partes (a), (c) e (d) da segunda ilustração do Quadro 15.1. (b) Em qual das quatro partes da figura será mais forte a interação? (c) em qual será mais fraca? (Veja o quadro 15.1.)

15.93 Um óleo de silicone que está sendo estudado para uso em pernas artificiais tem uma estrutura na qual cada átomo de silício do esqueleto —(O—Si—O—Si—)$_n$— está ligado a dois grupos metila (Veja o Quadro 15.1 e a Fig. 14.43). Desenhe a estrutura molecular de três unidades repetidas desse óleo.

Os Elementos: Bloco d

16

Quais São as Idéias Importantes? As propriedades dos metais do bloco *d* são governadas pela disponibilidade dos orbitais *d*, sua valência variável e sua capacidade de agir como ácidos de Lewis. Por isso, os metais do bloco *d* formam uma grande variedade de complexos.

Por que Precisamos Estudar Este Assunto? Os metais do bloco *d* são os responsáveis pelo trabalho pesado da Tabela Periódica. O ferro e o cobre ajudaram a civilização a sair da Idade da Pedra e continuam a ser nossos metais industriais mais importantes. Outros membros do bloco incluem os metais das novas tecnologias, como o titânio na indústria aeroespacial e o vanádio dos catalisadores da indústria petroquímica. Os metais preciosos – prata, platina e ouro – são apreciados não apenas por sua aparência, raridade e durabilidade, mas também por sua utilidade. Os elementos formam uma grande variedade de complexos com bases de Lewis. Os compostos do bloco *d* dão cor às tintas, transformam a luz solar em eletricidade, servem como agentes oxidantes poderosos e são a base para alguns tratamentos do câncer.

O que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Este capítulo utiliza muitos conceitos introduzidos nos capítulos precedentes. Em particular, usa as configurações eletrônicas dos átomos e íons (Seções 1.12 e 2.3) e a classificação das espécies como ácidos e bases de Lewis (Seção 10.2). A teoria dos orbitais moleculares (Seções 3.9–3.12) desempenha um papel importante no desenvolvimento da Seção 16.12.

A Revolução Industrial desenvolveu-se graças ao ferro, que foi usado nas construções e nos transportes. O ferro, o componente principal do aço, transformou nosso passado, mas outros metais do bloco *d*, na forma dos elementos e de seus compostos, estão transformando nosso presente. O titânio, por exemplo, é usado nos motores de jatos. O vanádio e a platina são usados no desenvolvimento de catalisadores que reduzem a poluição e nos esforços para transformar o hidrogênio no combustível do futuro.

Os compostos do bloco *d* têm grande variedade de propriedades interessantes. Alguns são fundamentais para a vida. O ferro é um componente essencial do sangue dos mamíferos. Compostos de cobalto, molibdênio e zinco são encontrados nas vitaminas e enzimas essenciais. Outros compostos simplesmente tornam a vida mais interessante. As belas cores dos vidros azul-cobalto, os verdes e azuis brilhantes das cerâmicas cozidas, e muitos pigmentos usados pelos artistas vêm de compostos do bloco *d*.

Começaremos este capítulo por um resumo das tendências periódicas principais dos elementos do bloco *d* e seus compostos. Depois, descreveremos algumas das propriedades e reações principais de alguns elementos selecionados. Os metais do bloco *d* formam grande variedade de complexos e na segunda parte deste capítulo descrevemos suas estruturas e as duas principais teorias que descrevem suas ligações. Encerraremos examinando as contribuições dos elementos do bloco *d* a alguns materiais modernos importantes.

ELEMENTOS DO BLOCO *d* E SEUS COMPOSTOS

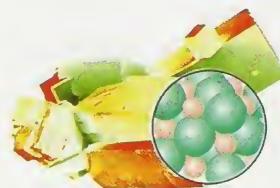
Os elementos dos Grupos 3 a 11 são chamados de metais de transição, porque correspondem à transição entre os metais muito reativos do bloco *s* e os metais pouco reativos do Grupo 12, juntamente com o bloco *p* (Fig. 16.1). Observe que os metais de transição não incluem todos os metais do bloco *d*. Os elementos do Grupo 12 (zinco, cádmio e mercúrio) não são normalmente considerados metais de transição. Como seus orbitais *d* estão completos, suas propriedades estão mais próximas das dos metais do grupo principal do que dos metais de transição. Depois da

Nem sempre esta distinção é feita. Peça a opinião de seu professor.

FIGURA 16.1 Os retângulos de cor laranja identificam os elementos do bloco *d* da Tabela Periódica. Observe que o bloco *f* que inclui os metais de transição internos interpõe-se nos Períodos 6 e 7, como indicado pela barra púrpura. O bloco *f* pode começar em Ce e Th ou em La e Ac, como mostramos aqui, mas sempre contém 14 elementos. A barra horizontal cinzenta indica os grupos que contêm os metais de transição, Grupos 3–11.

terceira linha do bloco *d*, no lantânio, os sete orbitais 4*f* começam a ser ocupados, e os lantanídicos (as "terras raras") retardam o preenchimento do Período 6. Esses elementos, juntamente com os actinídeos, a série análoga do Período 7, são às vezes chamados de *metais de transição interna*.

A subcamada *d* incompleta é responsável pela coloração variada dos compostos dos elementos do bloco *d*. Além disso, muitos compostos de metais *d* são paramagnéticos (veja o Quadro 3.2). Um dos desafios que encontraremos neste capítulo é construir um modelo de ligação que explique a cor e o magnetismo de uma maneira unificada. Em primeiro lugar, entretanto, temos de considerar as propriedades físicas e químicas dos elementos.

16.1 Tendências das Propriedades Físicas

Vimos, nos Capítulos 14 e 15, que os elementos dos grupos principais têm propriedades físicas relacionadas às configurações dos elétrons de valência, o que leva a grandes diferenças entre os grupos. As configurações eletrônicas do estado fundamental dos átomos dos elementos do bloco *d*, entretanto, diferem principalmente na ocupação dos orbitais $(n-1)d$. Embora esses orbitais, de acordo com as regras do princípio da construção, sejam os últimos a serem ocupados, quando isso acontece sua energia passa a ser ligeiramente menor do que a dos orbitais externos *ns*. Como existem cinco orbitais *d* em uma dada camada e cada um pode acomodar até dois elétrons, existem 10 elementos em cada linha do bloco *d*. As diferenças de configuração eletrônica entre os metais do bloco *d* estão principalmente na ocupação desses orbitais *d* internos; logo, as propriedades físicas tendem a ser muito semelhantes.

Todos os elementos do bloco *d* são metais. Em sua maioria, estes "metais *d*" são bons condutores elétricos. De fato, a prata é o melhor condutor elétrico dentre todos os elementos, em temperatura normal. Os metais do bloco *d*, em sua maior parte, são maleáveis, dúcteis, lustrosos e de cor cinza-prateada. Os pontos de fusão e de ebulição são, geralmente, mais altos do que os dos elementos dos grupos principais. Existem poucas exceções notáveis: o cobre é marrom-avermelhado, o ouro é amarelo, e o mercúrio tem ponto de fusão tão baixo que é líquido, em temperatura normal.

As formas dos orbitais *d* afetam as propriedades dos elementos do bloco *d* de duas maneiras (veja a Fig. 1.32). Em primeiro lugar, os lobos de dois orbitais *d* do mesmo átomo ocupam regiões notadamente diferentes do espaço. Como elas estão relativamente distantes, os elétrons

de diferentes orbitais *d* repelem-se muito pouco. Em segundo lugar, a densidade eletrônica nos orbitais *d* é baixa nas proximidades do núcleo; logo, os elétrons *d* não são muito efetivos na blindagem da carga nuclear positiva para os outros elétrons.

Uma conseqüência dessas duas características é a tendência que os raios atômicos dos metais do bloco *d* têm de decrescer gradualmente segundo o período e depois aumentar novamente (Fig. 16.2). A carga nuclear e o número de elétrons *d* crescem da esquerda para a direita em cada linha (do escândio ao zinco, por exemplo). Como a repulsão entre os elétrons *d* é fraca, o aumento inicial da carga nuclear pode puxá-los para dentro e os átomos tornam-se menores. Entretanto, mais adiante no bloco, existem tantos elétrons *d*, que a repulsão elétron-elétron cresce mais rapidamente do que a carga nuclear e os raios começam a aumentar novamente. Como essas atrações e repulsões são finamente balanceadas, a faixa de variação dos raios atômicos dos metais do bloco *d* não é muito grande. De fato, alguns dos átomos de um metal *d* podem substituir facilmente átomos de outro metal *d* em um retículo cristalino (Fig. 16.3). Os metais *d* podem, assim, formar uma grande variedade de ligas, incluindo as muitas variantes do aço (veja as Seções 16.13 e 16.14).

Os raios atômicos dos metais *d* da segunda linha (Período 5) são normalmente maiores do que os da primeira linha (Período 4). Entretanto, os raios atômicos dos metais da terceira linha (Período 6) são aproximadamente iguais aos da segunda linha, e menores do que o esperado. Esse efeito é devido à **contração lantanídica**, o decréscimo no raio ao longo da primeira linha do bloco *f* (Fig. 16.4). Esse decréscimo é devido ao aumento da carga nuclear ao longo do período, acoplado à pequena capacidade de blindagem dos elétrons *f*. Quando o bloco *d* for retomado (no lutécio), o raio atômico terá caído de 224 pm, para o bário, a 172 pm, para o lutécio.

Um efeito tecnologicamente importante da contração lantanídica é a alta densidade dos elementos do Período 6 (Fig. 16.5). Os raios atômicos desses elementos são comparáveis aos dos elementos do Período 5, mas as massas atômicas são cerca de duas vezes maiores. Assim, mais massa é empacotada no mesmo volume. Um bloco de irídio, por exemplo, contém aproximadamente o mesmo número de átomos de um bloco de ródio de mesmo volume. Como o átomo de irídio é aproximadamente duas vezes mais pesado do que o átomo de ródio, a densidade da amostra é praticamente o dobro. Na verdade, o irídio é um dos dois elementos mais densos. Seu vizinho, o ósmio, é o outro. Outro efeito da contração é a baixa reatividade – a "nobreza"— do ouro e da platina. Como os elétrons de valência estão relativamente próximos do núcleo, eles estão fortemente ligados e não estão facilmente disponíveis para as reações químicas.

Os raios atômicos dos metais do bloco d são muito semelhantes, mas tipicamente decrescem através da série. A contração lantanídica é responsável pelos raios dos átomos do bloco d, menores do que o esperado, no Período 6.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
161	145	132	125	137	124	125	125	128	133

FIGURA 16.2 Raios atômicos (em picômetros) dos elementos da primeira linha do bloco *d*.

Algumas Tabelas Periódicas colocam os elementos Ce-Lu como formando o bloco *f*. Neste livro, os elementos La-Yb formam o bloco *f* porque Lu corresponde às propriedades dos elementos do Grupo 3 melhor do que La.

16.2 Tendências das Propriedades Químicas

Os elementos do bloco *d* tendem a perder os elétrons *s* de valência ao formar compostos. Muitos deles podem perder um número variável de elétrons *d* e existem em vários estados de oxidação. Os únicos elementos do bloco que não usam seus elétrons *d* na formação de compostos são os membros do Grupo 12 (zinco, cádmio e mercúrio). A capacidade de existir em diferentes

FIGURA 16.3 Como os raios atômicos dos elementos do bloco *d* são muito semelhantes, os átomos de um elemento podem substituir os átomos de outro elemento, com pequenas modificações nas suas posições. Em conseqüência, os metais do bloco *d* formam uma grande variedade de ligas.

Período \ Grupo	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	Sc 161	Ti 145	V 132	Cr 125	Mn 137	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133
5	Y 181	Zr 160	Nb 143	Mo 136	Tc 136	Ru 134	Rh 134	Pd 138	Ag 144	Cd 149
6	Lu 173	Hf 156	Ta 143	W 137	Re 137	Os 135	Ir 136	Pt 138	Au 144	Hg 160

FIGURA 16.4 Raios atômicos dos elementos do bloco *d* (em picômetros). Observe a semelhança de todos os valores e, em particular, a proximidade entre a segunda e a terceira coluna, como resultado da contração dos lantanídicos.

FIGURA 16.5 Densidades (em gramas por centímetro cúbico, $g \cdot cm^{-3}$) dos metais *d*, a 25°C. A contração lantanídica tem efeito pronunciado sobre as densidades dos elementos do período 6 (linha da frente nesta ilustração), que estão entre os elementos mais densos.

estados de oxidação é responsável por muitas propriedades químicas especiais desses elementos e tem papel importante na ação de muitas biomoléculas.

A maior parte dos elementos do bloco *d* tem mais de um estado de oxidação comum (Fig. 16.6). A distribuição dos estados de oxidação é desanimadora quando se olha o conjunto pela primeira vez, mas existe um padrão. Exceto o mercúrio, os elementos do final de cada fila só ocorrem em um estado de oxidação, além do zero. O escândio, por exemplo, só é encontrado no estado +3 e, o zinco, no estado +2. Todos os demais elementos de cada linha têm pelo menos dois estados de oxidação: +1 (como em CuCl) e +2 (como em $CuCl_2$). Os elementos próximos do centro de cada linha têm as maiores variações de estados de oxidação. O manganês, no centro de sua linha, tem sete estados de oxidação. Os elementos da segunda e da terceira linhas do bloco podem atingir estados de oxidação mais altos do que os da primeira linha.

O padrão de estados de oxidação sublinha a variação das propriedades químicas dos elementos do bloco *d*. Um elemento em um alto estado de oxidação é facilmente reduzido e, portanto, o composto tende a ser um bom agente oxidante. Por exemplo, o manganês tem estado de oxidação +7 no íon permanganato, MnO_4^-, e o íon é um bom agente oxidante, em solução ácida:

$$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}51\ V$$

Compostos que contêm o elemento em estado de oxidação baixo, como o Cr^{2+}, são geralmente bons agentes redutores:

$$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(aq) \qquad E° = -0{,}41\ V$$

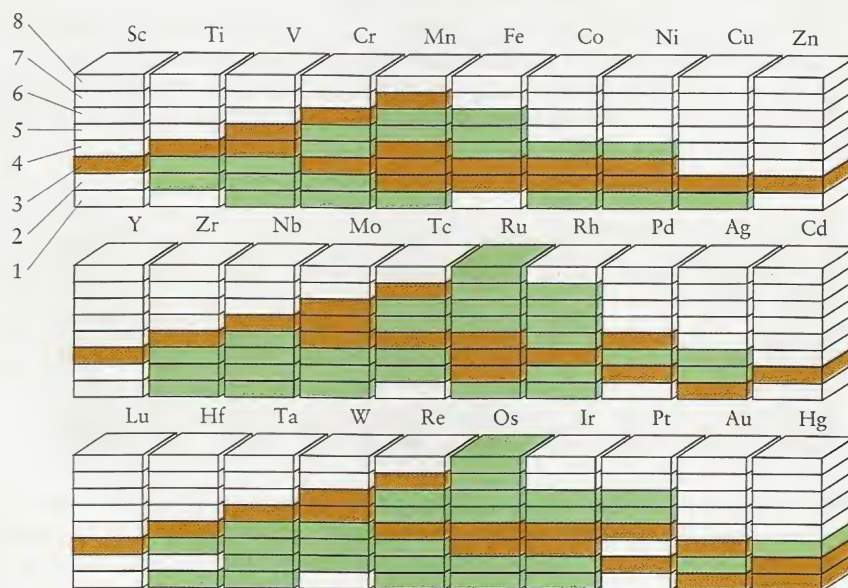
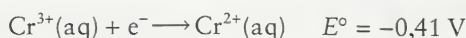



FIGURA 16.6 Em uma reação exotérmica, (a) a variação total de entropia é com certeza positiva quando a entropia do sistema cresce. (b) A variação total de entropia também pode ser positiva quando a entropia do sistema diminui. A reação é espontânea em ambos os casos.

O padrão de estados de oxidação correlaciona-se bem com o padrão de comportamento ácido-base dos óxidos dos metais *d*. Embora a maior parte dos óxidos dos metais do bloco *d* seja básica, os óxidos de um dado elemento mostram um aumento do caráter ácido com o aumento do número de oxidação. A família dos óxidos de crômio é um bom exemplo:

CrO	+2	básico
Cr_2O_3	+3	anfotérico
CrO_3	+6	ácido

O óxido de crômio(VI), CrO_3, é um anidrido do ácido crômico, H_2CrO_4, o ácido gerador dos cromatos. Nesse estado de oxidação elevado, o crômio é pobre em elétrons, e os átomos de oxigênio a ele ligados estão menos aptos a compartilhar elétrons com um próton.

Os elementos do lado esquerdo do bloco *d* lembram os metais do bloco *s*, porque sua extração dos minerais é mais difícil do que a dos metais do lado direito. Realmente, se formos para o lado direito do bloco *d* e nos movermos da direita para a esquerda, encontraremos os elementos na ordem histórica aproximada do uso dos metais. Na extrema direita estão o cobre e o zinco, que foram os responsáveis pela Idade do Bronze. Quando os trabalhadores de metais descobriram como obter temperaturas elevadas, eles puderam reduzir o óxido de ferro e a Idade do Bronze foi sucedida pela Idade do Ferro. Os metais do lado esquerdo do bloco – o titânio, por exemplo – exigem condições tão extremas para sua extração – incluindo o uso de outros metais ativos ou eletrólise – que só se tornaram amplamente disponíveis no século XX, quando essas técnicas foram desenvolvidas (Fig. 16.7).

A faixa dos estados de oxidação dos elementos do bloco d aumenta na direção do centro do bloco. Compostos nos quais os elementos do bloco d têm estados de oxidação elevados tendem a ser oxidantes. Aqueles que têm estados de oxidação baixos tendem a ser redutores. O caráter ácido dos óxidos cresce com o estado de oxidação do elemento.

TESTE 16.1A Preveja as tendências das energias de ionização dos metais do bloco *d*.

[*Resposta*: A energia de ionização cresce da esquerda para a direita na linha e decresce de cima para baixo no grupo.]

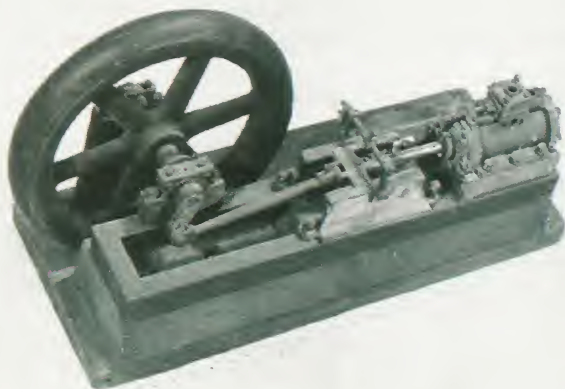
TESTE 16.1B Preveja as tendências das densidades dos metais do bloco *d*.

(a) (b) (c)

FIGURA 16.7 Estes três artefatos representam o progresso que foi obtido com a extração dos metais d. (a) Uma antiga proteção do eixo de uma carruagem da China, feita por uma liga de metais de fácil extração. (b) Um antigo motor a vapor feito de um metal de extração moderadamente fácil, assim que foi possível atingir altas temperaturas. (c) Um motor de avião do século XXI, com componentes de titânio, que teve que aguardar o desenvolvimento de tecnologias avançadas de altas temperaturas que tornaram o elemento facilmente disponível.

ELEMENTOS SELECIONADOS: UMA INSPEÇÃO

Embora as propriedades físicas dos elementos do bloco *d* sejam muito semelhantes, suas propriedades químicas são tão diversificadas que é impossível listar todas elas. É possível, entretanto, observar algumas tendências principais das propriedades dos elementos do bloco *d* através da análise das propriedades de alguns elementos representativos, particularmente os da primeira linha do bloco.

16.3 Do Escândio ao Níquel

A Tabela 16.1 resume as propriedades físicas dos elementos do escândio ao níquel. Observe as semelhanças de pontos de fusão e ebulição, e o gradual crescimento das densidades.

O escândio, Sc, que foi isolado pela primeira vez em 1937, é um metal reativo. Ele reage com a água com o mesmo vigor do cálcio. Ele tem pouco uso e aparentemente não é essencial à vida. O pequeno íon Sc^{3+}, de carga muito alta, é fortemente hidratado em água (como Al^{3+}) e o íon complexo $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$ resultante é um ácido de Brønsted tão forte como o ácido acético.

Usa-se, em geral, colchetes para indicar a presença de um complexo de um metal *d*.

O titânio, Ti, um metal forte e leve, é usado onde essas duas propriedades são críticas – a grande diversidade de aplicações inclui motores a jato e próteses dentárias. Embora o titânio seja relativamente reativo, ao contrário do escândio ele é resistente à corrosão, porque é apassivado por uma camada de óxido protetora na superfície. As principais fontes do metal são os minerais *ilmenita*, $FeTiO_3$, e *rutilo*, TiO_2.

A extração do titânio de seus minérios exige agentes redutores fortes. Ele não foi explorado comercialmente até que a demanda da indústria aeroespacial cresceu na segunda parte do século XX. O metal é obtido pelo tratamento inicial dos minérios com cloro na presença de coque para formar o cloreto de titânio(IV). O cloreto volátil é, então, reduzido pela passagem através de magnésio líquido:

$$TiCl_4(g) + 2\,Mg(l) \xrightarrow{700°C} Ti(s) + 2\,MgCl_2(s)$$

O estado de oxidação mais comum do titânio é +4, no qual o átomo perdeu seus dois elétrons 4*s* e dois dos elétrons 3*d*. Seu composto mais importante é o óxido de titânio(IV), TiO_2, universalmente conhecido como dióxido de titânio. Esse óxido é um sólido branco brilhante, estável, que não é tóxico, usado como pigmento branco em tintas e papéis. Ele age como semicondutor na presença da luz e, por isso, pode ser usado para armazenar a energia solar.

O titânio forma uma série de óxidos conhecidos como *titanatos*, que são preparados pelo aquecimento de TiO_2 com quantidades estequiométricas de um óxido ou carbonato de um segundo metal. Um desses compostos, o titanato de bário ($BaTiO_3$) é **piezoelétrico**, o que significa que ele adquire carga elétrica quando sofre distorções mecânicas. A capacidade de converter vibrações mecânicas em sinais elétricos torna o titanato de bário um composto útil na deteção de sons sob a água.

O vanádio, V, um metal leve de cor cinza-prateada, produzido pela redução do óxido ou do cloreto. Por exemplo, o óxido de vanádio(V) é reduzido pelo cálcio:

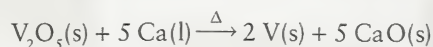
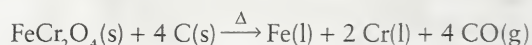
$$V_2O_5(s) + 5\,Ca(l) \xrightarrow{\Delta} 2\,V(s) + 5\,CaO(s)$$

O vanádio é usado na fabricação de aços resistentes para automóveis e molas de caminhões. Como não é econômico adicionar o metal puro ao ferro, uma **liga de ferro** do metal, isto é, uma liga do metal com ferro e carbono, que é mais barata, é produzida em seu lugar.

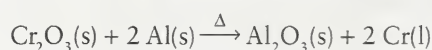
TABELA 16.1 Propriedades dos Elementos do Bloco *d* do Escândio ao Níquel

Z	Nome	Símbolo	Configuração dos elétrons de valência	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g\cdot cm^{-3}$)
21	escândio	Sc	$3d^1 4s^2$	1.540	2.800	2,99
22	titânio	Ti	$3d^2 4s^2$	1.660	3.300	4,55
23	vanádio	V	$3d^3 4s^2$	1.920	3.400	6,11
24	crômio	Cr	$3d^5 4s^1$	1.860	2.600	7,19
25	manganês	Mn	$3d^5 4s^2$	1.250	2.120	7,47
26	ferro	Fe	$3d^6 4s^2$	1.540	2.760	7,87
27	cobalto	Co	$3d^7 4s^2$	1.494	2.900	8,80
28	níquel	Ni	$3d^8 4s^2$	1.455	2.150	8,91

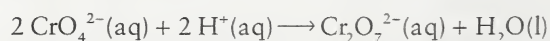
O óxido de vanádio(V), V_2O_5, conhecido comumente como pentóxido de vanádio, é o composto de vanádio mais importante. Esse sólido amarelo-alaranjado é usado como agente oxidante e como catalisador de oxidação no processo de contato na produção de ácido sulfúrico (Seção 15.7). O largo espectro de cores dos compostos de vanádio, incluindo o azul do íon vanadila, VO^{2+} (Fig. 16.8), levou ao seu uso nos esmaltes da indústria de cerâmica. Embora seu papel não seja bem-conhecido, o vanádio parece ser essencial à vida e ocorre de forma concentrada em alguns animais marinhos, provavelmente porque o organismo, sem querer, confunde os vanadatos VO_4^{3-} com os fosfatos, PO_4^{3-}.

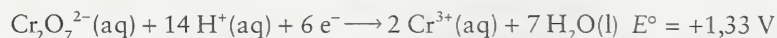
O crômio, Cr, é um metal lustroso, brilhante e resistente à corrosão. O nome, que vem da palavra grega para "cor", lhe foi atribuído pelo colorido de seus compostos. O metal é obtido a partir do mineral *cromita* ($FeCr_2O_4$) por redução com carbono em um forno de arco elétrico:

$$FeCr_2O_4(s) + 4\,C(s) \xrightarrow{\Delta} Fe(l) + 2\,Cr(l) + 4\,CO(g)$$

O metal crômio também é reduzido pelo alumínio no processo termita:

$$Cr_2O_3(s) + 2\,Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 2\,Cr(l)$$

O metal crômio é importante na metalurgia porque é usado na fabricação de aço inoxidável e na cromagem (Seção 12.13). O óxido de crômio(IV), CrO_2, é um material ferromagnético usado para recobrir as fitas de gravação de "crômio".

O cromato de sódio, $NaCrO_4$, um sólido amarelo, é a fonte da maior parte dos outros compostos de crômio. O íon muda para o íon dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, de cor laranja, na presença de ácido (Fig. 16.9):

$$2\,CrO_4^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

No laboratório, as soluções acidificadas de íons dicromato, no qual o estado de oxidação do crômio é +6, são agentes oxidantes úteis:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) \quad E° = +1{,}33\ V$$

O cromato de sódio e o dicromato de sódio são reagentes de partida na produção de pigmentos, inibidores de corrosão, fungicidas e cerâmicas esmaltadas.

O manganês, Mn, é um metal cinzento que lembra o ferro. Ele é muito menos resistente à corrosão do que o crômio e cobre-se com uma fina camada marrom de óxido quando exposto ao ar. O metal é raramente usado sozinho, mas é um componente importante de ligas. Quando é adicionado ao ferro como ferromanganês, para a fabricação do aço, ele remove o enxofre por formação de sulfeto. Ele também aumenta a dureza, a força e a resistência à abrasão (Tabela 16.2). Outra liga muito usada é o *bronze de manganês* (39% em massa de Zn, 1% de Mn, uma pequena quantidade de alumínio e ferro e o restante, cobre), que é muito resistente à corrosão e é utilizada na fabricação de hélices de navios. O manganês forma também

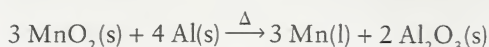
FIGURA 16.8 Muitos compostos de vanádio formam soluções com coloração viva em água. Eles também são usados nas cerâmicas esmaltadas. As cores azuis da figura são devidas ao íon vanadila, VO^{2+}.

FIGURA 16.9 O íon cromato, CrO_4^{2+}, é amarelo. Quando um ácido é adicionado a uma solução de íons cromato, formam-se íons dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, de cor laranja.

uma liga com o alumínio que aumenta a dureza das latas de bebidas, permitindo o uso de paredes muito mais finas.

Um suprimento rico de manganês está nos nódulos de minério que cobrem o chão dos oceanos (Fig. 16.10). Esses nódulos, cujos diâmetros variam de milímetros a metros, são pedaços de óxido de ferro, manganês e outros elementos. Entretanto, como essa fonte é tecnicamente difícil de explorar, o manganês é obtido pelo processo termita da *pirolusita*, uma forma mineral do dióxido de manganês, MnO_2:

$$3\ MnO_2(s) + 4\ Al(s) \xrightarrow{\Delta} 3\ Mn(l) + 2\ Al_2O_3(s)$$

FIGURA 16.10 Nódulos de manganês cobrem o fundo dos oceanos e são uma valiosa fonte potencial do elemento.

O manganês fica próximo ao centro de sua linha (no Grupo 7) e ocorre em vários estados de oxidação. O estado mais estável é +2, mas os estados +4, +7 e, um pouco menos, +3, são comuns nos compostos de manganês. O composto mais importante é o óxido de manganês(IV), MnO_2, comumente chamado de dióxido de manganês. Esse composto é um sólido marrom-escuro usado em pilhas secas, como descolorante para esconder o matiz verde dos vidros, e como composto de partida na produção de outros compostos de manganês.

O permanganato de potássio é um oxidante forte em solução ácida, que é usado para oxidar compostos orgânicos e como um desinfetante suave. Sua utilidade não está somente na tendência termodinâmica de oxidar outras espécies, mas também em sua capacidade de agir por diferentes mecanismos. Por isso, ele é capaz de encontrar um caminho de baixa energia de ativação e agir rapidamente.

O ferro, Fe, o mais usado dos metais *d*, é o elemento mais abundante em nosso planeta e o segundo mais abundante na crosta terrestre (depois do alumínio). Seus principais minérios são os óxidos *hematita* (Fe_2O_3) e *magnetita* (Fe_3O_4). O sulfeto mineral *pirita*, FeS_2 (veja a Fig. 15.11), é também muito abundante, mas não é usado na fabricação do aço porque o enxofre é difícil de remover.

A fabricação do aço está descrita na Seção 16.13.

O ferro é bastante reativo e se corrói quando exposto ao ar úmido. Ele é apassivado por ácidos oxidantes como o HNO_3 (Seção 12.14), mas também reage com ácidos não-oxidantes, com liberação de hidrogênio e formação de sais de ferro(II). A cor desses sais varia de amare-

TABELA 16.2 Composição dos Diferentes Aços

Elemento misturado ao ferro	Quantidade típica (%)	Efeito
manganês	0,5 a 1,0	aumenta a força e a dureza, mas diminui a ductilidade
	13	aumenta a resistência ao uso
níquel	< 5	aumenta a força e a resistência ao choque
	> 5	aumenta a resistência à corrosão (inoxidável) e dureza
crômio	variável	aumenta a dureza e a resistência ao uso
	> 12	aumenta a resistência à corrosão (inoxidável)
vanádio	variável	aumenta a dureza
tungstênio	< 20	aumenta a dureza, especialmente em altas temperaturas

lo-pálido a verde-marrom escuro. Os sais de ferro(II) são facilmente oxidados a sais de ferro(III). A oxidação é lenta em meio ácido e rápida em meio básico, em que ocorre precipitação de hidróxido de ferro(III), $Fe(OH)_3$, insolúvel. Embora os íons $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ sejam púrpura pálido e os íons Fe^{3+} forneçam a cor púrpura da ametista, as cores das soluções dos sais de ferro(III) em água são dominadas pela base conjugada do $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, o íon amarelo $[FeOH(H_2O)_5]^{2+}$:

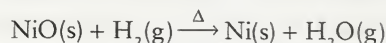
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + [FeOH(H_2O)_5]^{2+}(aq)$$

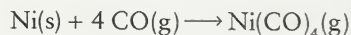
Quando o ferro é aquecido em atmosfera de monóxido de carbono, ele reage para formar a *pentacarbonila de ferro*, $Fe(CO)_5$, um líquido molecular amarelo que ferve em 103°C.

O corpo de um humano adulto saudável contém cerca de 3 g de ferro, principalmente na forma de hemoglobina. Cerca de 1 mg é perdido diariamente (pelo suor, fezes e cabelo), e as mulheres perdem em torno de 20 mg durante a menstruação. Por isso, o ferro deve ser ingerido diariamente, para manter o equilíbrio. A deficiência de ferro, ou anemia, leva à redução do transporte de oxigênio para os músculos e o cérebro, e um primeiro sintoma é o cansaço crônico.

Os minérios de cobalto são freqüentemente encontrados em associação com o sulfeto de cobre(II). O cobalto é um metal prata-acinzentado que é usado principalmente em ligas com o ferro. O *aço alnico*, uma liga de ferro, níquel, cobalto e alumínio, é usado na construção de ímãs permanentes, como os usados em alto-falantes. Os aços de cobalto são resistentes o suficiente para serem usados em instrumentos cirúrgicos, brocas e ferramentas de tornos. A cor do vidro de cobalto é devida a um pigmento que se forma quando o óxido de cobalto(II) é aquecido com sílica e alumina. Precisamos de cobalto em nossa dieta, porque ele é um componente da vitamina B_{12}.

O níquel, Ni, também é usado em ligas com o ferro. Cerca de 70% do suprimento do mundo ocidental vem dos minérios de sulfetos de ferro e de níquel trazidos à superfície, quase dois bilhões de anos atrás, pelo impacto de um enorme meteoro, em Sudbury, Ontário, no Canadá. O minério é primeiramente *assado* (aquecido ao ar) para formar o óxido de níquel(II), que é reduzido eletroliticamente até o metal, ou pela reação com o gás hidrogênio na primeira etapa do *processo Mond*:

$$NiO(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} Ni(s) + H_2O(g)$$

O níquel impuro é, então, refinado, inicialmente pela exposição ao monóxido de carbono, com o qual ele forma a tetracarbonila de níquel, $Ni(CO)_4$:

$$Ni(s) + 4\ CO(g) \longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

A tetracarbonila de níquel é um líquido volátil e venenoso que ferve em 43°C e, por isso, pode ser removido das impurezas. O metal níquel é, então, obtido pelo aquecimento da tetracarbonila de níquel pura até cerca de 200°C, temperatura em que ela se decompõe.

O níquel é um metal duro, de cor prata-esbranquiçada, usado principalmente na produção de aço inoxidável e em liga com o cobre para produzir os *cuproníqueis*, as ligas usadas em moedas (cuja composição é de cerca de 25% de níquel e 75% de cobre). A coloração amarelada dos cuproníqueis é removida por adição de pequenas quantidades de cobalto. O níquel também é usado nas baterias de níquel-cádmio e como catalisador, especialmente na adição de hidrogênio a compostos orgânicos. Um exemplo é a fabricação de gorduras sólidas comestíveis por hidrogenação de óleos vegetais (Seção 18.6). O estado de oxidação mais comum do níquel é +2, e a cor verde das soluções dos sais de níquel em água deve-se à presença de íons $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Os elementos do período 4 do bloco d, do titânio ao níquel, são obtidos quimicamente a partir de seus minérios, com a facilidade de redução crescendo da esquerda para a direita da Tabela Periódica. Eles têm muitos usos industriais, particularmente em ligas.

16.4 Grupos 11 e 12

Os elementos próximos do limite do bloco *d*, à direita, têm orbitais *d* completos. O grupo 11 contém os **metais de cunhagem** – cobre, prata e ouro – que têm configuração de elétrons de valência $(n-1)d^{10}ns^1$ (Tabela 16.3). O Grupo 12 contém o zinco, o cádmio e o mercúrio, com configuração de elétrons de valência $(n-1)d^{10}ns^2$. A baixa reatividade dos metais de cunhagem é devida, em parte, ao pequeno poder de blindagem dos elétrons *d* e, conseqüentemente,

TABELA 16.3 Propriedades dos Elementos dos Grupos 11 e 12

Z	Nome	Símbolo	Configuração dos elétrons de valência	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade ($g\cdot cm^{-3}$)
29	cobre	Cu	$3d^{10}4s^1$	1.083	2.567	8,93
47	prata	Ag	$4d^{10}5s^1$	962	2.212	10,50
79	ouro	Au	$5d^{10}6s^1$	1.064	2.807	19,28
30	zinco	Zn	$3d^{10}4s^2$	420	907	7,14
48	cádmio	Cd	$4d^{10}5s^2$	321	765	8,65
80	mercúrio	Hg	$5d^{10}6s^2$	−39	357	13,55

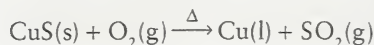
à forte atração que o núcleo exerce sobre os elétrons mais externos. Esse efeito aumenta no Período 6 pela contração lantanídica, que ajuda a explicar a inércia do ouro.

O cobre, Cu, é suficientemente pouco reativo para ser encontrado na forma nativa, porém a maior parte é produzida a partir dos sulfetos, particularmente o mineral *calcopirita*, $CuFeS_2$ (Fig. 16.11). O minério esmagado e moído é separado do excesso de rochas por um processo chamado de *flotação em espuma*, que explora o fato de que os minérios de sulfetos são molhados pelos óleos, mas não pela água. Nesse processo, o mineral pulverizado é combinado com óleo, água e detergentes (Fig. 16.12). O ar é, então, borbulhado na mistura e o sulfeto mineral recoberto de óleo flutua na superfície juntamente com a espuma. O resíduo indesejado, pobre em cobre, chamado de *ganga*, deposita-se na fundo.

Os processos de extração dos metais de seus minérios são classificados genericamente como **pirometalúrgicos**, quando são usadas altas temperaturas, ou **hidrometalúrgicos**, quando são usadas soluções em água. O cobre é extraído por ambos os métodos. Nos processos pirometalúrgicos de extração do cobre, o minério enriquecido é cozido ao ar:

$$2\ CuFeS_2(s) + 3\ O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ CuS(s) + 2\ FeO(s) + 2\ SO_2(g)$$

O CuS é, então, *refinado*, um processo no qual os íons do metal são reduzidos por fusão com outro composto. Ao mesmo tempo, o enxofre se oxida a SO_2. A oxidação se completa pela passagem de ar comprimido que borbulha na mistura de minério, calcáreo e areia:

$$CuS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} Cu(l) + SO_2(g)$$

O cobre produzido é conhecido como *bolhas de cobre* devido à impressão que as bolhas de ar deixam no metal solidificado. No processo hidrometalúrgico de extração do cobre, formam-se íons Cu^{2+} pela ação do ácido sulfúrico sobre os minérios. O metal é obtido pela redução desses íons em solução em água. A redução é eletroquímica ou química, por um agente redutor barato de potencial padrão de redução mais negativo do que o cobre, como hidrogênio ou ferro (veja a Seção 14.3).

O cobre impuro obtido nesses processos é refinado eletroquimicamente. Ele é usado como anodo e o cobre puro se deposita no catodo. Os metais raros – em especial, a platina, a prata e o ouro – obtidos como escória do anodo são vendidos para pagar grande parte da eletricidade usada na eletrólise.

FIGURA 16.11 Três minérios importantes de cobre (da esquerda para a direita): calcopirita, $CuFeS_2$, malaquita, $CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$, e calcocita, Cu_2S.

Ar
Água, detergente, óleo e minério
Mistura de espuma e mineral
Ganga

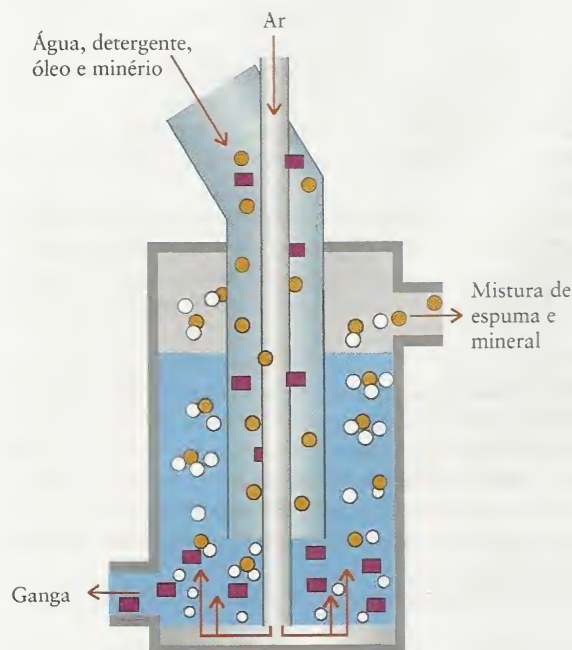
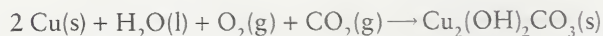



FIGURA 16.12 No processo de flotação em espuma, uma corrente de bolhas (círculos brancos) passa por uma mistura de minério (círculos de cor laranja), rocha (retângulos marrons) e detergente. O minério flutua na espuma das bolhas e é removido na parte superior da câmara. A ganga indesejada é retirada pelo fundo da vasilha.

As ligas de cobre, como o latão e o bronze, que são mais duros e resistentes à corrosão do que o cobre, são materiais de construção importantes. O cobre corrói-se na presença da umidade do ar, oxigênio e dióxido de carbono:

$$2\,Cu(s) + H_2O(l) + O_2(g) + CO_2(g) \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3(s)$$

O produto verde pálido, chamado de *carbonato básico de cobre*, é responsável pela pátina verde dos objetos de bronze e cobre (Fig. 16.14). A pátina adere à superfície, protege o material, e lhe dá uma aparência agradável.

Como todos os metais de cunhagem, o cobre forma compostos com número de oxidação +1. Entretanto, em água, os sais de cobre(I) desproporcionam-se no metal cobre e íons cobre(II). O último existe em água na forma dos íons $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, de cor azul-pálido.

O cobre é essencial para o metabolismo dos animais. Em alguns deles, como o polvo e alguns artrópodes, serve como transportador do oxigênio através do sangue, o mesmo papel desempenhado pelo ferro nos mamíferos. Como resultado, o sangue desses animais é verde, e não

FIGURA 16.13 Nesta refinaria de cobre em escala industrial, o cobre impuro fundido, produzido pela fusão do minério, é colocado em moldes. Na seqüência, o cobre será purificado por eletrólise.

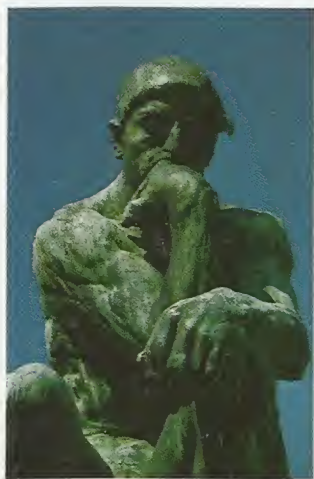



FIGURA 16.14 O cobre sofre corrosão ao ar livre e forma uma camada verde-pálido, muito agradável, de carbonato básico de cobre. Essa pátina, ou incrustação, apassiva a superfície.

vermelho. Nos mamíferos, algumas enzimas que contêm cobre são necessárias para a saúde dos nervos e dos tecidos conectivos.

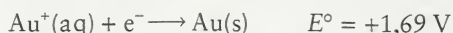
A prata, Ag, é raramente encontrada na forma de metal. A maior parte é obtida como subproduto do refino do cobre e do chumbo, e uma quantidade considerável é reciclada pela indústria fotográfica. A prata tem potencial padrão de redução positivo e, por isso, não reduz $H^+(aq)$ a hidrogênio. A prata reage facilmente com o enxofre para produzir a familiar camada preta que escurece as bandejas e talheres de prata.

A prata(I) não se desproporciona em solução em água e, na maior parte de seus compostos, tem número de oxidação +1. Com exceção do nitrato de prata e do fluoreto de prata, os sais de prata são, em geral, muito pouco solúveis em água. O nitrato de prata, $AgNO^3$, o composto mais importante da prata, é o ponto de partida para a fabricação dos halogenetos de prata para uso em fotografia.

O ouro, Au, é tão inerte que pode ser encontrado na natureza na forma do metal. O ouro puro é classificado como ouro de 24 quilates. Suas ligas com a prata e o cobre, que têm diferentes graus de dureza e coloração, são classificados de acordo com a proporção de ouro que contêm (Fig. 16.15). Por exemplo, o ouro de 10 e 14 quilates contêm, respectivamente, 10/24 e 14/24 partes em massa de ouro. O ouro é um metal muito maleável e 1 g de ouro pode ser trabalhado para transformar-se em uma folha que cobre uma área de cerca de 1 m^2 ou puxado em um fio de mais de 2 km de comprimento. A lâmina de ouro dá uma cobertura de proteção muito decorativa, como se faz em bandejas e livros.

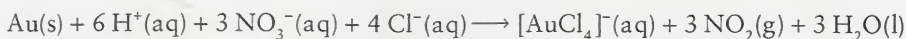
O ouro é tão nobre que não reage mesmo com agentes oxidantes fortes, como o ácido nítrico. Os dois pares do ouro

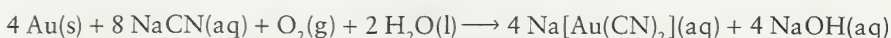
$$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E° = +1{,}69\ V$$

$$Au^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E° = +1{,}40\ V$$

ficam acima do par H^+/H_2 e do par $NO_3^-,H^+/NO,H_2O$:

$$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = +0{,}96\ V$$

Entretanto, o ouro reage com a *água régia*, uma mistura de ácido nítrico e clorídrico concentrados, porque forma-se o íon complexo $[AuCl_4]^-$:

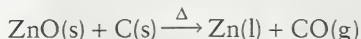
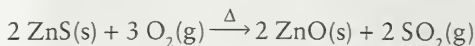
$$Au(s) + 6\,H^+(aq) + 3\,NO_3^-(aq) + 4\,Cl^-(aq) \longrightarrow [AuCl_4]^-(aq) + 3\,NO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

Embora a constante de equilíbrio para a formação de Au^{3+} a partir do ouro seja muito desfavorável, a reação ocorre porque os íons Au^{3+} formados são imediatamente capturados pelos íons cloreto e removidos do equilíbrio. Um processo muito usado de refino do metal é a reação de ouro com cianeto de sódio, em uma solução areada em água, para formar o íon complexo $[Au(CN)_2]^-$:

$$4\,Au(s) + 8\,NaCN(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Na[Au(CN)_2](aq) + 4\,NaOH(aq)$$

O metal ouro não tem papel conhecido na saúde humana (exceto nos dentes artificiais), mas seus compostos são usados no tratamento da artrite. Ele é um elemento raro na crosta da Terra, mas grandes depósitos são explorados na América do Norte, na Sibéria e na África do Sul.

O zinco, Zn, é encontrado principalmente na forma de sulfeto, ZnS, na *esfalerita*, freqüentemente em associação com minérios de chumbo (veja a Fig. 15.11). O minério é concentrado por flotação em espuma e o metal, extraído por recozimento e fusão com coque:

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g)$$

$$ZnO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Zn(l) + CO(g)$$

FIGURA 16.15 A cor do ouro comercial depende de sua composição. Da esquerda para a direita: ouro de 8 quilates, ouro de 14 quilates, ouro branco, ouro de 18 quilates e ouro de 24 quilates. O ouro branco é formado por 6 partes de Au e 18 partes de Ag, em massa.

O cádmio, Cd, é obtido de modo semelhante. O zinco e o cádmio são metais reativos e prateados. O zinco é usado principalmente para a galvanização do ferro. Como o cobre, ele é protegido por um filme duro de carbonato básico, $Zn_2(OH)_2CO_3$, formado pelo contato com o ar.

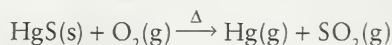
O zinco e o cádmio são muito semelhantes, mas diferem muito do mercúrio. O zinco é anfotérico (como o seu vizinho de grupo principal, o alumínio). Ele reage com ácidos para formar íons Zn^{2+} e com bases para formar o íon zincato, $[Zn(OH)_4]^{2-}$:

$$Zn(s) + 2\,OH^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq) + H_2(g)$$

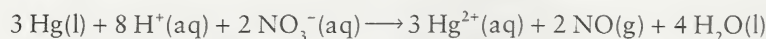
Vasilhas galvanizadas não devem, portanto, ser usadas para transportar álcalis. O cádmio, que está abaixo no grupo e tem caráter mais metálico, tem um óxido mais básico.

O zinco e o cádmio têm número de oxidação +2 em todos os seus compostos. O zinco é um elemento essencial para a saúde humana. Ele ocorre em muitas enzimas e participa da expressão do DNA e do crescimento. O zinco só é tóxico em quantidades muito altas. O cádmio, entretanto, é um veneno letal que perturba o metabolismo pela substituição de outros metais, como o zinco e o cálcio, essenciais ao organismo, tornando os ossos mais frágeis e causando desordens renais e pulmonares.

O mercúrio, Hg, ocorre principalmente como HgS no mineral *cinábrio* (veja a Fig. 15.11) do qual é separado por flotação em espuma e recozimento ao ar:

$$HgS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} Hg(g) + SO_2(g)$$

O metal volátil é separado por destilação e condensação. O mercúrio é o único elemento metálico que é líquido em temperatura normal (o gálio e o césio são líquidos em dias quentes). Ele é líquido em uma grande faixa de temperatura, do ponto de fusão, a −39°C, até o ponto de ebulição, a 357°C, e, por isso, é usado em termômetros, chaves elétricas silenciosas e bombas de alto vácuo.

Como o mercúrio fica acima do hidrogênio na série eletroquímica, ele não é oxidado por íons hidrogênio. Entretanto, ele reage com o ácido nítrico:

$$3\,Hg(l) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow 3\,Hg^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

Em compostos, o mercúrio tem número de oxidação +1 ou +2. Seus compostos com número de oxidação +1 são incomuns, porque os cátions de mercúrio(I) são íons diatômicos ligados por covalência $(Hg—Hg)^{2+}$, escritos como Hg_2^{2+}.

Os compostos de mercúrio, particularmente seus compostos orgânicos, são acentuadamente venenosos. O vapor de mercúrio é, também, um veneno insidioso, porque seu efeito é cumulativo. A exposição freqüente a baixos níveis de vapor de mercúrio pode provocar o acúmulo de mercúrio no corpo. Os efeitos incluem deficiências das funções neurológicas, perda de audição e outras doenças.

TESTE 16.2A Use as energias livre padrão de formação para calcular $\Delta G_r°$ (por mol de Cu), a 298 K, da reação de obtenção do cobre sólido por fusão do minério de CuS com oxigênio. ($\Delta G_f°$ (CuS) = −49 kJ·mol−1).

[*Resposta*: $\Delta G_r°$ = −251,2 kJ·mol−1]

TESTE 16.2B Calcule $E°$ de uma célula formada pela reação do metal mercúrio com ácido nítrico para produzir mercúrio(I) e NO.

Os metais dos Grupos 11 e 12 são facilmente reduzidos a partir de seus compostos e têm baixa reatividade, como resultado da pouca blindagem da carga nuclear pelos elétrons d. O cobre é extraído de seus minérios pelos processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico.

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Muitos dos elementos do bloco *d* formam soluções com cores características em água. Por exemplo, o cloreto de cobre(II) sólido é marrom e o brometo de cobre(II) é preto, mas suas soluções em água são azul-claras. A cor azul é devida aos íons cobre(II) hidratados, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, formados quando o sólido se dissolve. Como a fórmula sugere, esses íons hidratados têm composição específica e também têm forma e propriedades definidas. Eles podem ser entendidos como provenientes de uma reação em que as moléculas de água agem como bases de Lewis (doadores de par de elétrons, Seção 10.2) e o íon Cu^{2+}, como ácido de Lewis (receptor de um par de elétrons). Esse tipo de reação ácido-base é característico de muitos cátions dos elementos do bloco *d*.

O íon hidratado $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ é um exemplo de **complexo**, isto é, uma espécie formada por um átomo ou íon central de metal ao qual se ligam outros íons ou moléculas por ligações coordenadas. Um **composto de coordenação** é um composto eletricamente neutro em que pelo menos um dos íons presentes é um complexo. Entretanto, os termos *composto de coordenação* (o composto total neutro) e *complexo* (um ou mais de um dos íons ou espécies neutras presentes no composto) são muitas vezes usados. Os compostos de coordenação incluem os complexos nos quais o átomo central de metal é eletricamente neutro, como $Ni(CO)_4$, e os compostos iônicos, como $K_4[Fe(CN)_6]$.

Há grande interesse entre os pesquisadores nas estruturas, propriedades e usos dos complexos formados entre os íons de metais *d* que agem como ácidos de Lewis e uma variedade de bases de Lewis, em parte porque eles participam de muitas reações biológicas. A hemoglobina e a vitamina B_{12}, por exemplo, são complexos – o primeiro, de ferro; o segundo, de cobalto (Quadro 16.1). Os complexos dos metais *d* são muitas vezes magnéticos e vivamente coloridos

QUADRO 16.1 O Que Isto Tem a Ver Com... Permanecer Vivo?

Por que Precisamos Ingerir Metais *d*

Algumas das enzimas críticas de nossas células são metaloproteínas, isto é, grandes moléculas orgânicas formadas por cadeias enoveladas de poli(amino-ácidos), que incluem, também, pelo menos um átomo de metal. Essas metaloproteínas têm sido intensamente estudadas pelos bioquímicos porque elas controlam a vida e nos protegem das doenças. Elas são também utilizadas para traçar o caminho das etapas da evolução. Os metais do bloco *d* formam componentes das membranas, músculos, pele e ossos, catalisam as reações ácido-base e redox, controlam o fluxo de energia e do oxigênio, e executam a fixação do nitrogênio.

A hemoglobina na qual um átomo de ferro, na forma de um íon Fe(II), está no centro do grupo heme, é a mais familiar das metaloproteínas. Quatros átomos de nitrogênio dos grupos amina do heme servem de ligantes em um arranjo quadrado-planar. Uma molécula de oxigênio atua como o quinto ligante, diretamente no átomo de ferro, e produz uma pirâmide de base quadrada distorcida em torno do átomo de ferro. O monóxido de carbono forma uma ligação muito mais forte com o átomo de ferro do que o oxigênio, daí a sua alta toxicidade: o ligante CO impede que as moléculas de O_2 se liguem ao ferro, e a vítima sufoca-se.

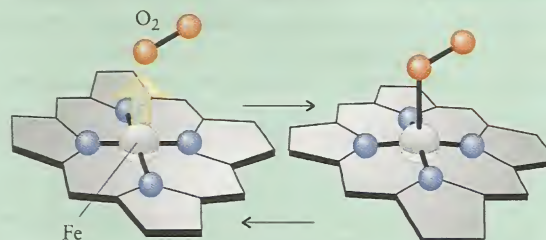
O cobalto é um metal *d* é necessário ao organismo para evitar a anemia perniciosa e alguns tipos de doenças mentais. Ele é parte essencial de uma coenzima necessária para a atividade da vitamina B_{12} (também chamada de cobalamina) e dá cor vermelha a essa vitamina. O átomo de cobalto encontra-se em um complexo octaédrico, no qual cinco dos ligantes são átomos de nitrogênio de grupos amina orgânicos. O sexto liga-se por um grupo $—CH_2—$. A cobalamina é a única biomolécula conhecida que tem ligação metal-carbono. A facilidade com que essa ligação é quebrada e a capacidade do íon cobalto de mudar de um estado de oxidação para outro são responsáveis pela importância da cobalamina como catalisador biológico.

As enzimas de zinco têm papel importante no metabolismo, que inclui a expressão de nossos genes, a digestão da comida, a estocagem de insulina e a construção do colágeno. Na verdade, o zinco tem tantas funções no nosso organismo que tem sido chamado de "hormônio-mestre". Sua concentração em nosso organismo é igual à do ferro, mas a concentração intracelular de zinco diminui com o envelhecimento. Já foi sugerido que o envelhecimento é o resultado do declínio da concentração do zinco intracelular. Entretanto, o declínio não pode ser reduzido aumentando a quantidade de zinco da alimentação, porque as concentrações de zinco intracelular são controladas por enzimas, não pela falta de zinco na dieta.

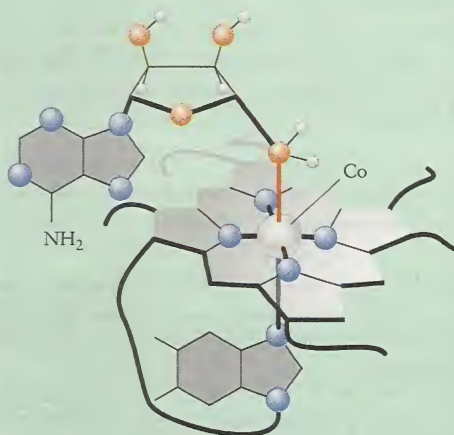
Outros metais de transição são também vitais para a saúde. O crômio(III), por exemplo, tem um papel importante na regulação do metabolismo da glicose. O cobre(I) é um nutriente essencial para as células saudáveis e é o único ácido de Lewis biologicamente disponível com carga +1.

Como uma molécula de oxigênio se liga ao ferro da hemoglobina – somente um dos átomos está em contato com o átomo de ferro ou ambos?

O$_2$

Fe

O oxigênio molecular é transportado pelo corpo porque ele se liga ao átomo de ferro(II) do grupo heme da hemoglobina. O cátion ferro(II) fica no centro de um complexo quadrado-planar, formado pelos átomos de nitrogênio. Quando o oxigênio forma a quinta ligação, o plano do heme se distorce.

Co

NH_2

Na cobalamina, vitamina B_{12}, um dos seis ligantes que formam a estrutura octaédrica em torno do íon cobalto é uma molécula orgânica ligada por um átomo de carbono (em vermelho). Essa ligação é fraca e quebra-se facilmente.

Exercícios Relacionados: 16.93 e 16.94

Leitura Complementar: J. J. R. Fraústo da Silva e R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life* (Oxford: Oxford University Press, 1991).

Media Link Animação Quadro 16.1 Oxigenação da hemoglobina

e são usados em química para a análise, para dissolver íons (Seção 11.12), na eletrodeposição de metais e na catálise. Eles são também o objetivo de pesquisas na conversão de energia solar, na fixação do nitrogênio atmosférico e em fármacos.

Formam-se complexos também de íons de metais dos grupos principais. A clorofila, por exemplo, que capta a energia do Sol na fotossíntese, é um complexo de magnésio. Entretanto, a variedade de complexos formados pelos metais *d* é maior.

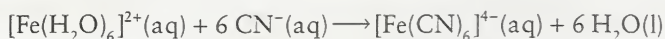
16.5 Complexos de Coordenação

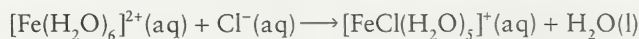
As bases de Lewis, íons ou moléculas, ligadas ao átomo ou íon central de metal, nos complexos de um metal *d*, são conhecidas como **ligantes**. Um exemplo de ligante iônico é o íon cianeto. No íon hexacianoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$, os íons CN– fornece os pares de elétrons que formam ligações com o ácido de Lewis Fe^{2+}. No complexo neutro $Ni(CO)_4$, o átomo Ni age como ácido de Lewis e os ligantes são moléculas de CO.

Cada ligante, em um complexo, tem pelo menos um par de elétrons livres com o qual ele se liga ao íon ou átomo central por covalência coordenada. Dizemos que os ligantes se **coordenam** com o metal ao formarem complexos dessa maneira. Na fórmula química de um complexo de coordenação, os ligantes diretamente ligados ao íon central são indicados entre colchetes. Esses ligantes fazem parte da **esfera de coordenação** do íon central. O número de pontos aos quais os ligantes se prendem ao átomo central de metal é chamado de **número de coordenação** do complexo (Fig. 16.16). O número de coordenação é 4 em $Ni(CO)_4$ e 6, em $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

A formação de ligações covalentes coordenadas está descrita nas Seções 10.2 e 2.12

Como a água é uma base de Lewis, ela forma complexos com a maior parte dos íons do bloco *d* em solução. As soluções de íons dos metais *d* em água são, normalmente, soluções de complexos com H_2O: $Fe^{2+}(aq)$, por exemplo, é mais rigorosamente $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Muitos complexos são preparados pela mistura de soluções de íons de um metal *d* em água com a base de Lewis apropriada (Fig. 16.17). Por exemplo,

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 6\,CN^-(aq) \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq) + 6\,H_2O(l)$$

Esse é um exemplo de uma **reação de substituição**, isto é, uma reação em que uma base de Lewis toma o lugar de outra. Aqui, os íons CN^- retiram as moléculas H_2O da esfera de coordenação do complexo $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ e tomam o seu lugar. Uma substituição menos completa ocorre quando outros íons, como Cl^-, são adicionados a uma solução de ferro(II):

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+}(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow [FeCl(H_2O)_5]^{+}(aq) + H_2O(l)$$

Como a cor dos complexos dos metais *d* depende das identidades dos ligantes e do metal, mudanças expressivas de cor sempre acompanham as reações de substituição (Fig. 16.18).

Os nomes dos compostos de coordenação podem ser alarmantemente longos, porque a identidade e número de cada tipo de ligante têm de ser incluídos. Na maior parte dos casos, os químicos evitam o problema usando a fórmula química no lugar do nome. Por exemplo, é muito mais fácil fazer referência a $[FeCl(H_2O)_5]^+$ do que ao íon pentaaquacloroferro(II), seu nome formal. Entretanto, os nomes são às vezes necessários, e podem ser construídos e interpretados, pelo menos nos casos simples, com as regras fornecidas na Caixa de Ferramentas 16.1. A Tabela 16.4 contém os nomes de ligantes comuns e suas abreviações.

Forma-se um complexo entre um ácido de Lewis (o átomo ou íon de metal) e um certo número de bases de Lewis (os ligantes).

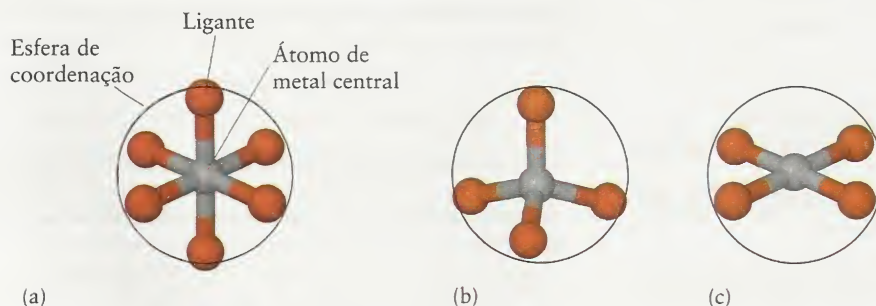



FIGURA 16.16 (a) Quase todos os complexos hexacoordenados são octaédricos. Os complexos tetracoordenados são (b) tetraédricos ou (c) quadrado-planares.

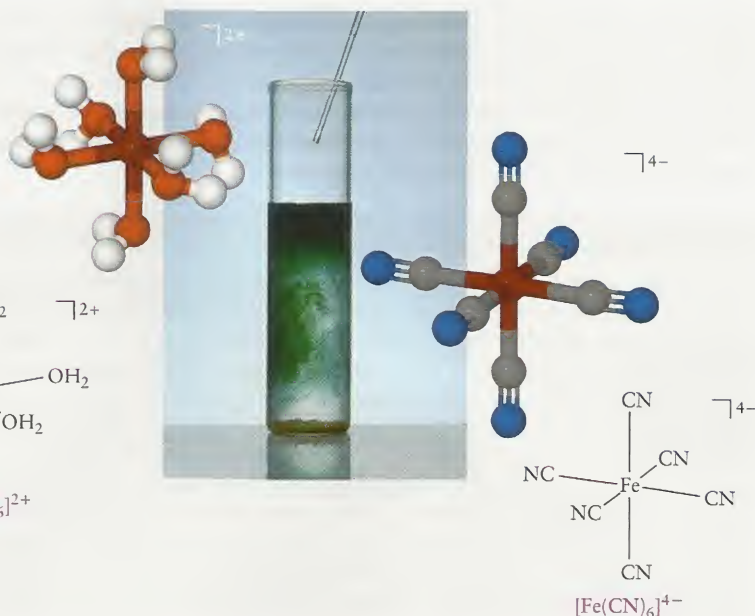



FIGURA 16.17 Quando cianeto de potássio é adicionado a uma solução de sulfato de ferro(II), os íons cianeto substituem os ligantes H_2O do complexo $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (à esquerda) e produzem um novo complexo, o íon hexacianoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (à direita). A cor azul é devida ao composto polimérico chamado de *azul da Prússia*, que se forma a partir dos íons cianoferrato.

TABELA 16.4 Ligantes Comuns

Fórmula	Nome
Ligantes neutros	
H_2O	aqua
NH_3	amina
NO	nitrosil
CO	carbonil
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	etilenodiamina (en)*
$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	dietilenotriamina (dien)†
Ligantes aniônicos	
F^-	fluoro
Cl^-	cloro
Br^-	bromo
I^-	iodo

(*continua*)

CAIXA DE FERRAMENTAS 16.1

COMO DAR NOME AOS COMPLEXOS DE METAIS *d* E AOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

BASE CONCEITUAL

O objetivo da nomenclatura é ser sucinto, mas sem ambigüidades. Os complexos dos metais *d* são identificados pelos nomes e números dos ligantes individuais. Como alguns nomes podem ser muito longos, a interpretação dos nomes dos compostos de coordenação é como comer um bolo grande: coma-o aos poucos, não tente engoli-lo de uma só vez.

PROCEDIMENTO

As regras a seguir são suficientes para os complexos mais comuns. Regras mais elaboradas são necessárias se o complexo contém mais de um átomo de metal.

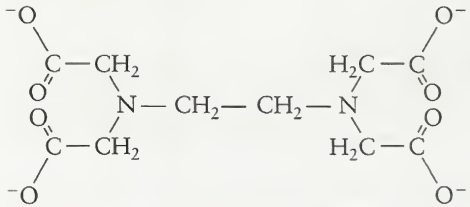
(1) Ao dar nome a um complexo de metal *d*, comece pelos ligantes e depois passe ao átomo ou íon do metal.

(2) Os ligantes neutros, como $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (etilenodiamina), têm o nome da molécula, exceto H_2O (aqua), NH_3(amina), CO (carbonil) e NO (nitrosil).

(3) Os ligantes aniônicos terminam em –o. Os ânions terminados em –eto (como cloreto), –ato (como sulfato) e –ito (como nitrito) passam a ter a terminação como segue:

–eto ⟶ –o –ato ⟶ –ato –ito ⟶ –ito

Exemplos: cloro, ciano, sulfato, carbonato, sulfito e nitrito.

(4) Usam-se prefixos gregos para indicar o número de cada tipo de ligantes existentes no íon complexo:

2	3	4	5	6	...
di	tri	tetra	penta	hexa	...

Se os ligantes já contêm prefixos gregos (como em etilenodiamina) ou se ele é polidentado (capaz de ligar-se em mais de um sítio de ligação), então os seguintes prefixos são usados:

2	3	4	...
bis	tris	tetraquis	...

TABELA 16.4 Ligantes Comuns (*continuação*)

Fórmula	Nome
OH^-	hidroxo
O^{2-}	oxo
CN^-	ciano (como M — CN)
NC^-	isociano (como M — NC)
SCN^-	tiocianato (como M — SCN)
NCS^-	isotiocianato (como M — NCS)
NO_2^-	nitrito (como M — ONO)
NO_2^-	nitro (como M — NO_2)
CO_3^{2-}	carbonato
$C_2O_4^{2-}$	oxalato (ox)*
$(^-O-C(=O)-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-C(=O)-O^-)_2$	etilenodiaminotetraacetato (edta)‡
SO_4^{2-}	sulfato

*Bidentado (liga-se a dois sítios).
†Tridentado (liga-se a três sítios).
‡Hexadentado (liga-se a seis sítios).

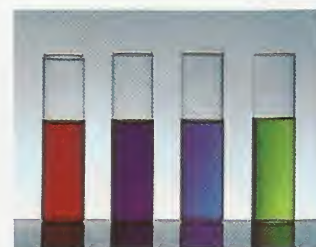



FIGURA 16.18 Alguns dos compostos muito coloridos que resultam quando os complexos se formam. Da esquerda para a direita: soluções em água de $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Co(SCN)_4(H_2O)_2]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, e $[CuBr_4]^{2-}$.

EXEMPLO 16.1 Amostra de exercício: Dar nomes aos complexos e compostos de coordenação

(a) Dê um nome ao composto de coordenação $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]_2(SO_4)_3$. (b) Escreva a fórmula do diclorobis(oxalato)platinato(IV) de sódio.

SOLUÇÃO Apliquemos as regras da Caixa de Ferramentas 16.1. (a) Primeiro, observamos que existem três íons SO_4^{2-} para cada dois íons complexos; logo, a carga do cátion complexo deve ser +3 para garantir a neutralidade do composto. Então, o cátion complexo é $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$. Como todos os ligantes são neutros, o cobalto deve estar na forma de cobalto(III). O íon complexo contém três moléculas de amônia (amina) e três moléculas de

(5) Os ligantes recebem nome em ordem alfabética, ignorando-se os prefixos gregos que indicam o número deles presente (observe que o Cl_2 na esfera de coordenação, do segundo complexo na regra 7, representa dois cloretos ligantes; portanto, dicloro e não o ligante Cl_2, molecular).

(6) O símbolo químico dos ligantes aniônicos precede os dos ligantes neutros na fórmula química dos complexos (mas não necessariamente em seu nome). Assim, Cl^- precede H_2O e NH_3.

(7) Um número romano indica o número de oxidação do íon metálico central:

$[FeCl(H_2O)_5]^+$ íon pentaaquacloroferro(II)

$[CrCl_2(NH_3)_4]^+$ íon tetraaminadiclorocrômio(III)

$[Co(en)_3]^{3+}$ íon tris(etilenodiamina)cobalto(III)

(8) Se o complexo tem carga negativa total (um complexo aniônico), o sufixo –ato é adicionado à raiz do nome do metal. Se o símbolo do metal se origina do latim (como listado no Apêndice 2D), então a raiz latina é usada. Por exemplo, o símbolo do ferro é Fe, do latim *ferrum*. Assim, um complexo de ferro aniônico termina com –ferrato seguido pelo número de oxidação do metal em algarismos romanos:

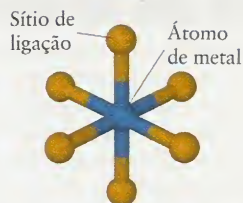
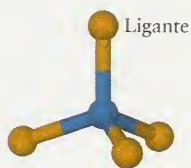
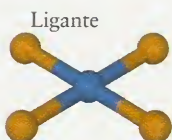
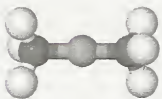
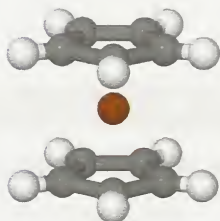
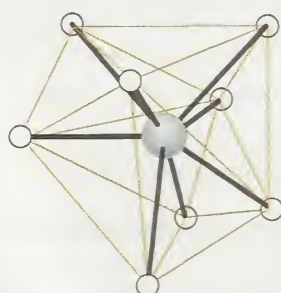
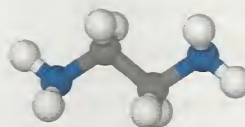
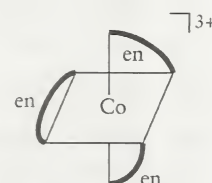
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ íon hexacianoferrato(II)

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ íon tetracianoniquelato(II)

(9) O nome dos compostos de coordenação (diferentemente dos cátions e ânions complexos) é construído como o dos compostos comuns, com o ânion (possivelmente complexo) mencionado antes do cátion (possivelmente complexo):

$NH_4[PtCl_3(NH_3)]$ aminatricloroplatinato(II) de amônio

$[Cr(OH)_2(NH_3)_4]Br$ brometo de tetraaminadi-hidroxocrômio(III)

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 16.1.

água (aqua). Assim, o nome do cátion é triaminatriaquacobalto(III) e o nome do composto é sulfato de triaminatriaquacobalto(III). (b) Dois ligantes cloreto, cada um com carga −1, e dois íons oxalato, cada um com carga −2, estão ligados a um íon platina(IV); logo, a carga do complexo é −2. Segundo a Tabela 16.4, o símbolo de oxalato é ox; logo, a fórmula do ânion complexo é $[PtCl_2(ox)_2]^{2-}$ e a do composto que ele forma é $Na_2[PtCl_2(ox)_2]$.

TESTE 16.3A (a) Dê o nome do composto $[FeOH(H_2O)_5]Cl_2$. (b) Escreva a fórmula do diaqua-bis(oxalato)cromato(II) de potássio.

[*Resposta*: (a) cloreto de pentaaqua-hidroxoferro(III); (b) $K_2[Cr(ox)_2(H_2O)_2]$]

TESTE 16.3B (a) Dê o nome do composto $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$. (b) Escreva a fórmula do brometo de tetraaminadiaquacrômio(III).

16.6 Formas dos Complexos

A riqueza da química de coordenação é aumentada pela variedade de formas que seus complexos podem adotar. Os complexos mais comuns têm número de coordenação 6. Essas espécies têm, quase todas, seus ligantes nos vértices de um octaedro regular, com o íon metálico no centro, e são chamadas de **complexos octaédricos** (1). Um exemplo de complexo octaédrico é o íon hexacianoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Os complexos mais comuns, em seguida, têm número de coordenação 4. Existem duas formas comuns com esse número de coordenação. Em um **complexo tetraédrico**, os quatro ligantes localizam-se nos vértices de um tetraedro regular, como no íon tetraclorocobalto(II), $[CoCl_4]^{2-}$ (2). Um arranjo alternativo, mais freqüente no caso de átomos e íons com configuração eletrônica d^8, como Pt^{2+} e Au^{3+}, tem os ligantes nos vértices de um quadrado, originando os **complexos quadrado-planares** (3).

Muitas outras formas são possíveis para os complexos. As mais simples são as lineares, com número de coordenação 2. Um exemplo é o dimetil-mercúrio(0), $[Hg(CH_3)_2]$ (4), que é um composto tóxico formado pela ação de bactérias em soluções de íons Hg^{2+} em água. Números de coordenação superiores a 12 são encontrados para os membros do bloco *f*, mas são raros para os do bloco *d*. Um tipo interessante de composto do bloco *d* é o ferroceno, (diciclo-pentadienil)-ferro(0), $[Fe(C_5H_5)_2]$ (5). O ferroceno é muito propriamente chamado de "composto sanduíche" com os dois ligantes ciclo-pentadienila sendo o "pão" e o átomo de metal o "recheio". O nome formal dos compostos sanduíche é **metaloceno**.

São também conhecidos complexos de molibdênio e tungstênio com oito ligantes. Esses complexos têm a forma de antiprismas (6) e de dodecaedros (7). Entretanto, complexos com mais de seis ligantes são raros.

Alguns ligantes são **polidentados** ("muitos dentes") e podem ocupar simultaneamente mais de um sítio de ligação. Em cada lado da molécula de dois dentes (isto é, bidentada) de etilenodiamina, $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (8), existe um átomo de nitrogênio com um par isolado de elétrons. Esse ligante é amplamente utilizado na química de coordenação e é abreviado como en, como, por exemplo, no tris(etilenodiamina)cobalto(III), $[Co(en)_3]^{3+}$ (9). O átomo de metal em $[Co(en)_3]^{3+}$ fica no centro dos três ligantes, como se estivesse preso pelas garras das três moléculas. Esse é um exemplo de um **quelato** (a palavra grega para "garra"), isto é, um complexo que contém um ou mais ligantes, que formam um anel de átomos que inclui o átomo central de metal. Existem poucos ligantes hexadentados, mas um exemplo comum é o íon etilenodiaminatetraacetato, edta (10). Esse ligante forma complexos com muitos íons de metais, inclusive com Pb^{2+} e, por isso, é usado como antídoto para envenenamento por chumbo.

Sítio de ligação
Átomo de metal

1 Um complexo octaédrico

Ligante

2 Complexo tetraédrico

Ligante

3 Complexo quadrado-planar

4 Dimetil - mercúrio(0), $Hg(CH_3)_2$

5 Ferroceno, $Fe(C_5H_5)_2$

Ligante

6 Antiprisma quadrado

7 Complexo dodecaédrico

8 Etilenodiamina, $NH_2CH_2CH_2NH_2$

en
en
Co
en
3+

9 $[Co(en)_3]^{3+}$

Os ligantes quelantes são bastante comuns na natureza. Musgos e líquens secretam ligantes quelantes para capturar íons de metais essenciais das rochas sobre as quais eles crescem. A formação de quelatos também é a base da estratégia do corpo na produção da febre quando infectado por uma bactéria. A temperatura alta mata a bactéria pela diminuição de sua capacidade de sintetizar um determinado ligante que é quelante de ferro.

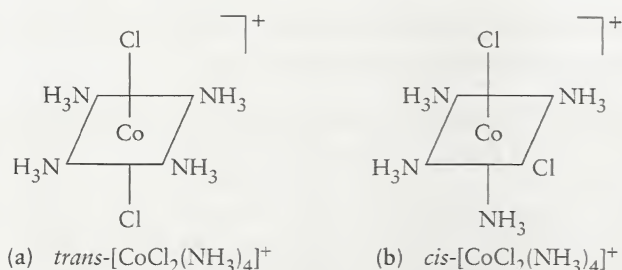
10 Um complexo edta

Os complexos com número de coordenação 6 tendem a ser octaédricos. Os complexos de número de coordenação 4 podem ser tetraédricos ou quadrado-planares. Os ligantes polidentados formam quelatos.

16.7 Isômeros

Muitos complexos e compostos de coordenação existem como **isômeros**, isto é, compostos que contêm o mesmo número dos mesmos átomos, mas em arranjos diferentes. Por exemplo, os íons mostrados em (**11a**) e (**11b**) diferem somente na posição dos ligantes Cl^-, mas eles são espécies diferentes, porque têm propriedades físicas e químicas diferentes. A isomeria não tem só interesse acadêmico. Por exemplo, só um dos isômeros de algumas drogas anticâncer baseadas em complexos de platina são ativas. O complexo tem de ter a forma adequada para interagir com as moléculas de DNA.

A isomeria é muito importante na química orgânica e este tópico será desenvolvido novamente na Seção 18.3.

(a) *trans*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ (b) *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

11

A Figura 16.22 resume os tipos de isomeria. As duas maiores classes de isômeros são os **isômeros estruturais**, no qual os átomos estão ligados a vizinhos diferentes, e os **estereoisômeros**, nos quais os átomos estão ligados aos mesmos vizinhos, porém em diferentes arranjos no

Mesmos átomos? — Não
Sim → Isômeros
Átomos ligados aos mesmos vizinhos?
Não → Isômeros estruturais: Isômeros de ionização; Isômeros de hidratação; Isômeros de ligação; Isômeros de coordenação
Sim → Esteroisômeros → O complexo é idêntico a sua imagem no espelho?
Não → Isômeros ópticos
Sim → Isômeros geométricos

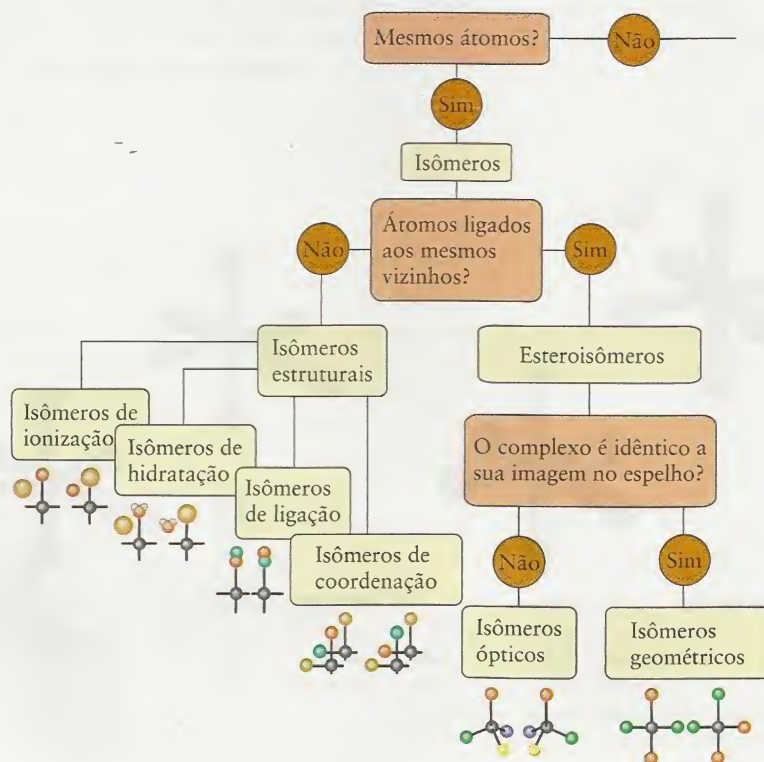



FIGURA 16.19 Vários tipos de isomeria em compostos de coordenação.

espaço. Os isômeros estruturais dos compostos de coordenação podem ser subdivididos em isômeros de ionização, de hidratação, de ligação e de coordenação.

Os **isômeros de ionização** diferem pela troca de um ligante por um ânion ou molécula neutra fora da esfera de coordenação. Por exemplo, $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ e $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$ são isômeros de ionização, porque o íon Br^- é um ligante do cobalto no primeiro, porém é um ânion acompanhante no último. Os dois compostos podem ser distinguidos por suas propriedades químicas diferentes, porque o íon ligado não está disponível para reações. Assim, a adição de um sal de bário leva à precipitação de sulfato de bário de uma solução de $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$, mas não de uma solução de $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$. Os **isômeros de hidratação** diferem pela troca entre uma molécula de H_2O e um outro ligante da esfera de coordenação (Fig. 16.20). Por exemplo, o cloreto de crômio(III) hexa-hidratado, $CrCl_3{\cdot}6H_2O$, sólido, pode ser um de três compostos $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2{\cdot}H_2O$ e $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl{\cdot}2H_2O$. Os isômeros podem, com freqüência, ser distinguidos pela estequiometria de reações em que ocorre troca entre o íon e água. Por exemplo, dois mols de AgCl podem precipitar de 1 mol de $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2{\cdot}H_2O$, porém só 1 mol de $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl{\cdot}2H_2O$.

TESTE 16.4A Quando excesso de nitrato de prata é adicionado a 0,0010 mols de $CrCl_3{\cdot}6H_2O$ em água, formam-se 0,0010 mols de AgCl. Qual é o isômero presente?

[*Resposta*: $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl{\cdot}2H_2O$]

TESTE 16.4B Quando excesso de nitrato de prata é adicionado a 0,0010 mols de $CrCl_3{\cdot}6H_2O$ em água, formam-se 0,0030 mols de AgCl. Qual é o isômero presente?

Os **isômeros de ligação** diferem na identidade do átomo usado por um dado ligante para ligar-se ao íon do metal (Fig. 16.21). Os ligantes comuns que apresentam isomeria de ligação são SCN^- *versus* NCS^-, NO_2^- *versus* ONO^- e CN^- *versus* NC^-, em que o átomo que faz a coordenação é escrito em primeiro lugar em cada par. Por exemplo, NO_2^- pode formar $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$ e $[CoCl(ONO)(NH_3)_4]^+$. O nome usado para especificar o ligante é diferente em cada caso. Por exemplo, nitro significa que a ligação é feita pelo átomo N; e nitrito que a ligação é feita pelo átomo O. A Tabela 16.4 mostra os nomes usados para esses ligantes, também chamados de ligantes **ambidentados**, que podem se ligar por elementos diferentes.

Os **isômeros de coordenação** diferem pela troca de um ou mais ligantes entre cátions e ânions complexos (Fig. 16.22). Por exemplo $[Cr(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ e $[Fe(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ são isômeros de coordenação.

TESTE 16.5A Identifique o tipo de isômeros representados por cada um dos seguintes pares: (a) $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ e $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; (b) $[Cr(OH)_2(NH_3)_4]Br$ e $[CrBr(OH)(NH_3)_4]OH$.

[*Resposta*: (a) Coordenação; (b) ionização]

(a)

(b)

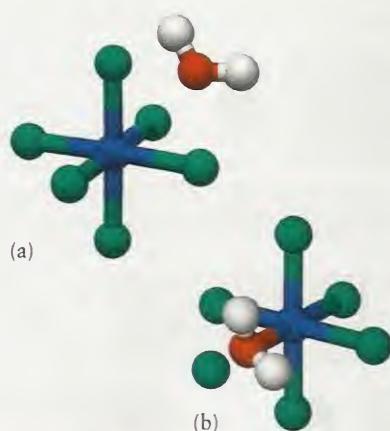



FIGURA 16.20 Isômeros de hidratação. Em (a), a molécula de água faz parte do solvente da vizinhança. Em (b), a molécula de água faz parte da esfera de coordenação, e um ligante (esfera verde) passa a fazer parte da solução.

(a)

(b)

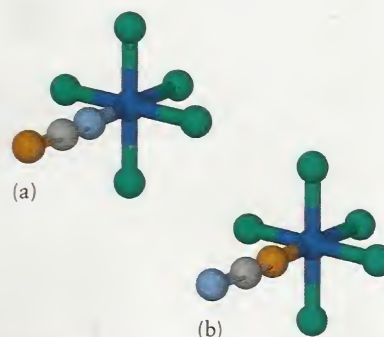



FIGURA 16.21 Isômeros de ligação. Em (a), o ligante (aqui, NCS^-) está ligado pelo átomo N. Em (b), ele está ligado pelo átomo S.

(a) (b)

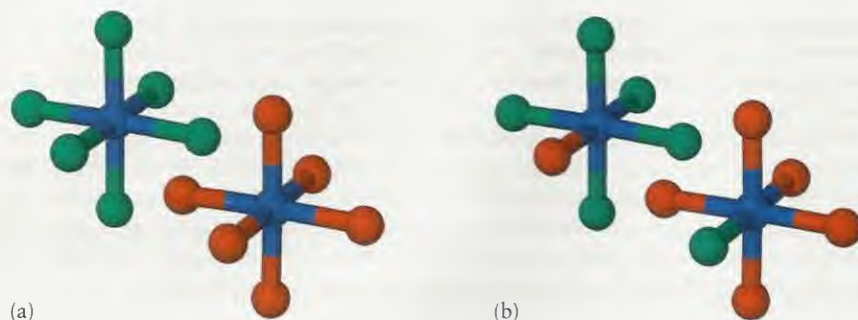



FIGURA 16.22 Os compostos das partes (a) e (b) são isômeros de coordenação. Nestes compostos, um ligante foi trocado entre os complexos catiônico e o aniônico.

TESTE 16.5B Identifique o tipo de isômeros representados por cada um dos seguintes pares: (a) $[Co(NCS)(NH_3)_5]Cl_2$ e $[Co(SCN)(NH_3)_5]Cl_2$; (b) $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ e $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$.

Embora eles sejam construídos com o mesmo número e tipo de átomos, os *isômeros estruturais* têm fórmulas químicas diferentes, porque as fórmulas mostram como os átomos estão agrupados dentro e fora da esfera de coordenação. Os *estereoisômeros*, por outro lado, têm a mesma fórmula química, porque seus átomos têm o mesmo padrão nas esferas de coordenação, mas diferem pelo arranjo dos ligantes no espaço. Existem dois tipos de estereoisomeria, a geométrica e a óptica.

O prefixo *trans* vem da palavra latina para "do outro lado de", e o prefixo *cis* da palavra latina para "do mesmo lado".

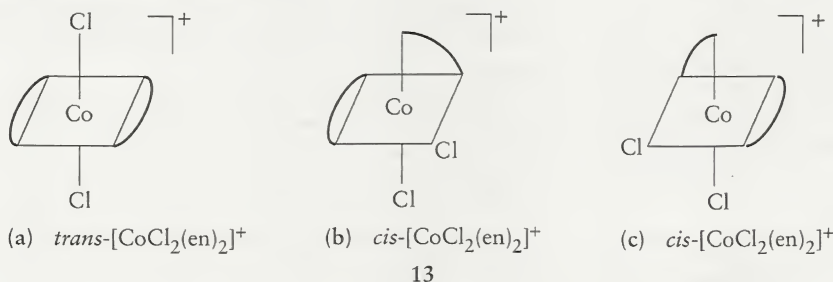
Nos **isômeros geométricos**, os átomos estão ligados aos mesmos vizinhos, mas têm orientação diferente, como em (**11a**) e (**11b**): o isômero com os ligantes Cl^- em lados opostos do átomo central é chamado de *isômero trans*, e o isômero com os ligantes no mesmo lado é chamado de *isômero cis*. Pode ocorrer isomeria geométrica nos complexos quadrado-planares e octaédricos, mas não nos complexos tetraédricos, porque nestes qualquer par de vértices é equivalente a qualquer outro par. As propriedades químicas e fisiológicas dos isômeros geométricos podem ser muito diferentes. Por exemplo, *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (**12a**) é usado na quimioterapia do câncer, mas o *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (**12b**) é terapeuticamente inativo. Os **isômeros ópticos** são imagens no espelho um do outro e não são superponíveis (Fig. 16.23). A isomeria óptica e a geométrica pode ocorrer simultaneamente nos complexos octaédricos; como em $[CoCl_2(en)_2]^+$: o isômero trans (**13a**) é verde e as duas alternativas de isômero cis (**13b**) e (**13c**), que são isômeros ópticos um do outro, são violeta. Também podem ocorrer isômeros ópticos quando quatro grupos diferentes formam um complexo tetraédrico, mas não quando eles formam um complexo quadrado-planar.

(a) *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

(b) *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

12

(a) *trans*-$[CoCl_2(en)_2]^+$ (b) *cis*-$[CoCl_2(en)_2]^+$ (c) *cis*-$[CoCl_2(en)_2]^+$

13

Um **complexo quiral** não é idêntico a sua imagem no espelho. Assim, todos os isômeros ópticos são quirais. Dizemos, então, que os isômeros cis de $[CoCl_2(en)_2]^+$ são quirais e que um complexo quiral e sua imagem no espelho formam um par de **enantiômeros**. O isômero trans

O nome *enantiômero* vem da palavra grega para "ambas as partes".

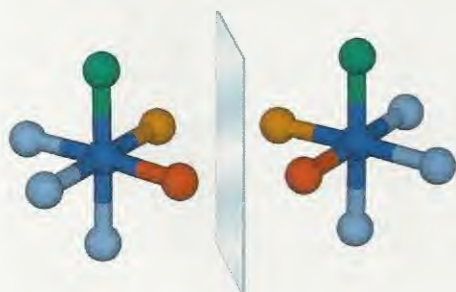



FIGURA 16.23 Isômeros ópticos. Os dois complexos são a imagem um do outro no espelho. Não importa como os complexos girem, eles não se superpõem.

se superpõe a sua imagen no espelho. Complexos com essa propriedade são chamados de **aquirais.** Os enantiômeros diferem em uma propriedade física: as moléculas quirais exibem **atividade óptica**, a propriedade de girar o plano de polarização da luz (Quadro 16.2). Na luz comum, o movimento das ondas se faz em direções aleatórias em torno de sua direção de propagação. Na luz planopolarizada, as ondas permanecem em um único plano (Fig. 16.24). A luz planopolarizada pode ser produzida pela passagem da luz comum através de um filtro especial, como o material usado nas lentes polarizadas dos óculos de sol. Um dos enantiômeros de um complexo quiral gira o plano de polarização no sentido horário, e sua imagem no espelho gira o plano à mesma quantidade, porém em sentido contrário. Os complexos aquirais não são opticamente ativos: eles não giram o plano de polarização da luz polarizada.

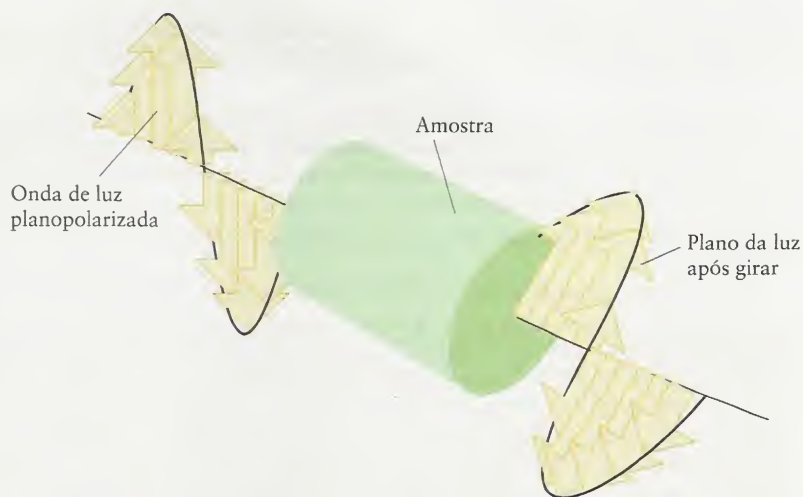



FIGURA 16.24 A luz planopolarizada é formada pela radiação em que o movimento das ondas ocorre em único plano (como representado pelas setas à esquerda). Quando luz desse tipo atravessa uma solução que contém uma substância opticamente ativa, o plano de polarização gira de um ângulo característico que depende da concentração do soluto e do passo óptico através da amostra (à direita).

QUADRO 16.2 Como Podemos Saber... que um Complexo é Opticamente Ativo?

O campo elétrico da luz ordinária oscila em todas as direções perpendiculares à direção de propagação. Na luz planopolarizada, o campo elétrico da radiação eletromagnética oscila em um único plano. Podemos obter a luz plano-polarizada fazendo passar a luz comum, não-polarizada, através de um polarizador, feito com um material que só permite a passagem da luz se o campo elétrico estiver alinhado em uma determinada direção. É o mesmo tipo de material usado nos óculos de sol com vidros polarizados.

Um polarímetro determina a atividade óptica de uma substância ao medir o ângulo de rotação do plano da luz plano-polarizada provocado pela amostra.

Uma substância opticamente ativa, como os compostos quirais, giram o plano de polarização de um feixe de luz. A luz polarizada passa através de uma célula de amostra com cerca de 10 cm de passo óptico. Para detectar a quiralidade, uma solução do complexo quiral de concentração conhecida é colocada na célula. Quando a luz emerge no outro lado da célula, o ângulo do plano de polarização girou em relação ao ângulo original. Para determinar o ângulo, faz-se passar a luz através de um analisador que contém outro filtro polarizador. O filtro é girado até que a intensidade da luz que passa pelo polarizador, pela amostra e pelo analisador atinja sua intensidade máxima. O ângulo do plano de polarização corresponde a essa posição de máximo. Se a amostra não é opticamente ativa, o analisador dá a intensidade máxima no ângulo 0°. A amostra é opticamente ativa se o ângulo de rotação é diferente de 0°. O valor real depende da identidade do complexo, de sua concentração e do passo óptico da célula de amostra.

A determinação do ângulo de rotação é chamada de polarimetria. Em alguns casos, ela pode ajudar o químico a seguir uma reação. Por exemplo, se uma reação destrói a quiralidade de um complexo, então o ângulo de rotação óptica diminui com o tempo, enquanto a concentração do complexo cai.

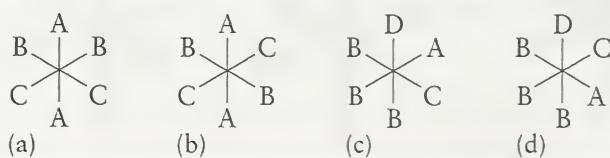
Alguns complexos são sintetizados em laboratório na forma de **misturas racêmicas**, isto é, misturas de enantiômeros em proporções iguais. Como os enantiômeros giram o plano de polarização da luz em sentidos opostos, as misturas racêmicas não são opticamente ativas.

As variedades de isomeria estão resumidas na Fig. 16.19. Os isômeros ópticos giram o plano da luz em sentidos opostos.

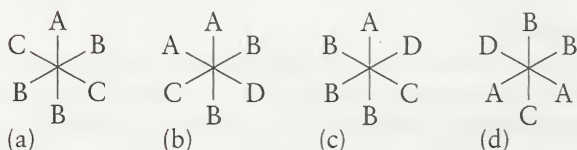
EXEMPLO 16.2 Identificação da isomeria óptica

Quais dentre os complexos da Fig. 16.25 são quirais e quais formam pares de enantiômeros?

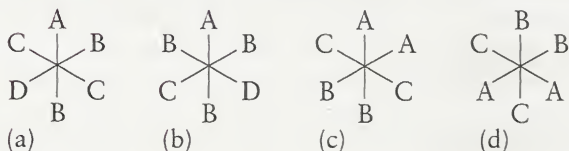
ESTRATÉGIA Desenhe a imagem de cada um dos complexos no espelho e gire mentalmente o complexo original. Decida se a rotação faz com que a molécula original coincida com a imagem no espelho. Se não, o complexo é quiral. Determine que complexos formam pares de enantiômeros encontrando os pares formados por imagens não-superponíveis no espelho. Se imaginar a estrutura tridimensional é difícil, construa modelos simples de papel dos complexos.

(a) A; B, B; C, C; A
(b) A; B, C; C, B; A
(c) D; B, A; B, C; B
(d) D; B, C; B, A; B

SOLUÇÃO Na Fig. 16.26, os complexos originais estão à esquerda em cada par, e a imagem de cada complexo no espelho à direita. (a, b) Nenhum é quiral. (a) Se girarmos a imagem no espelho em torno de A—A, obteremos uma estrutura idêntica à do complexo original. (b) A imagem no espelho é idêntica à do original. (c, d) O complexo original é quiral, porque nenhuma rotação é capaz de fazê-lo coincidir com sua imagem no espelho. Entretanto, quando a imagem de (c) no espelho gira 180° em torno do eixo vertical B—D, ela se torna o complexo (d); logo, (c) e (d) formam um par de enantiômeros.

TESTE 16.6A Repita o Exemplo 16.2 para os seguintes complexos:

(a) A; C, B; B, C; B
(b) A; A, B; C, D; B
(c) A; B, D; B, C; B
(d) B; D, B; A, A; C

[*Resposta*: (a) Não-quiral; (c) quiral; (b, d) quiral e par de enantiômeros]

TESTE 16.6B Repita o Exemplo 16.2 para os seguintes complexos:

(a) A; C, B; D, C; B
(b) A; B, B; C, D; B
(c) A; C, A; B, C; B
(d) B; C, B; A, A; C

ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DOS COMPLEXOS

A característica mais notável de muitos complexos de coordenação é que eles são coloridos ou paramagnéticos, ou ambos. De onde vem essas propriedades? Para descobrir, é necessá-

A B B C C A
(a) (b) (c) (d)

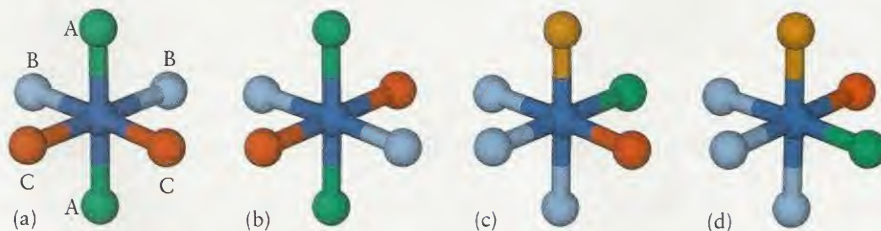



FIGURA 16.25 Complexos apresentados no Exemplo 16.2. As formas abreviadas das estruturas são apresentadas na seção de estratégia do Exemplo 16.2.

(a) (b)

(c) (d)

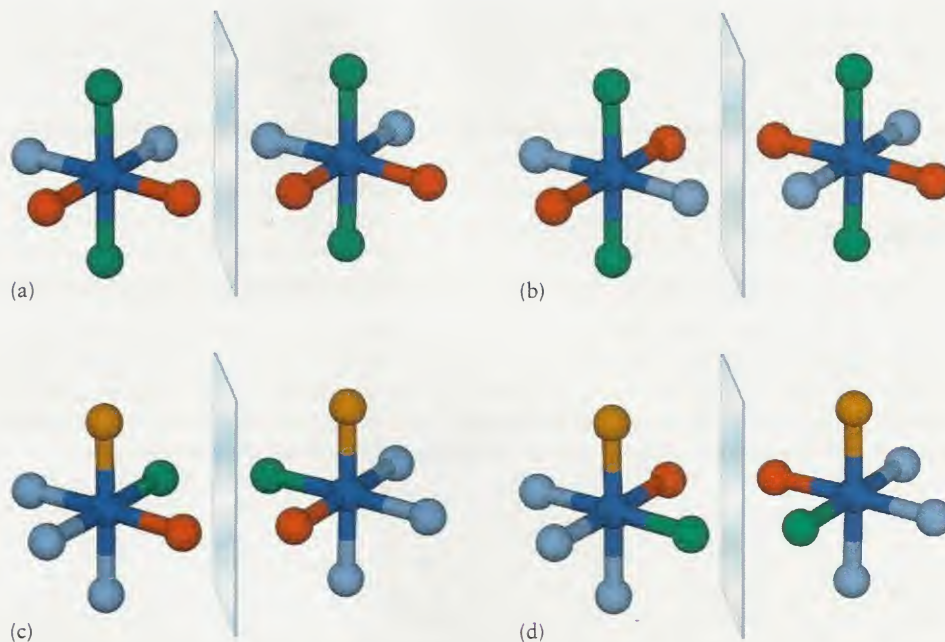



FIGURA 16.26 Complexos e suas imagens no espelho a que faz referência a solução do Exemplo 16.2.

rio entender as estruturas eletrônicas dos complexos, os detalhes das ligações e a distribuição de seus elétrons.

Existem duas teorias principais de ligação nos complexos dos metais *d*. A *teoria do campo cristalino* foi desenvolvida para explicar a cor dos sólidos, particularmente o rubi, que deve sua cor aos íons Cr^{3+}. A teoria do campo cristalino é simples de aplicar e permite fazer uso de predições úteis com muito pouco trabalho. Entretanto, ela não explica todas as propriedades dos complexos. Uma abordagem mais sofisticada, a teoria do campo ligante (Seção 16.12), baseia-se na teoria dos orbitais moleculares.

16.8 Teoria do Campo Cristalino

A teoria do campo cristalino tem uma visão muito simplificada do ambiente do átomo de metal (ou íon) central: ela supõe que cada ligante pode ser representado por uma carga pontual negativa. Essas cargas negativas representariam os pares de elétrons isolados dos ligantes, dirigidos para o átomo central de metal (Fig. 16.27). Como o átomo de metal no centro de um complexo tem, normalmente, carga positiva, ocorre atração com as cargas negativas que representam os ligantes e conseqüente formação do complexo. Entretanto, em muitos casos ainda existem elétrons *d* no íon de metal central e as cargas pontuais que representam os ligantes interagem diferentemente, de acordo com o orbital *d*. A teoria do campo cristalino explora essas diferenças e as usa para explicar as propriedades ópticas e magnéticas do complexo.

Examinemos as interações entre das seis cargas pontuais arranjadas em um octaedro e um eletron *d* remanescente do íon de metal no complexo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Em um átomo Ti livre, os cinco orbitais 3*d* são equivalentes e os dois elétrons *d* podem ocupar qualquer um deles com a mesma probabilidade. Entretanto, em um complexo octaédrico, como o $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, os orbitais 3*d* não são mais equivalentes. As seis cargas pontuais que representam os ligantes ficam em lados opostos do metal central ao longo dos eixos *x*, *y* e *z*. De acor-

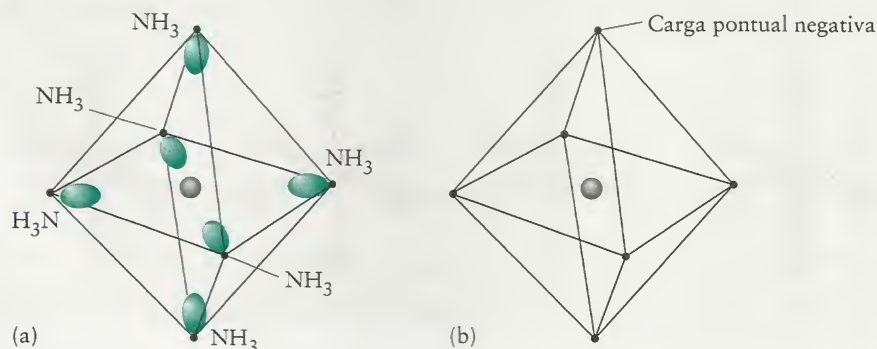



FIGURA 16.27 Na teoria do campo cristalino dos complexos, os pares isolados de elétrons (a) que servem de sítios de bases de Lewis nos ligantes são tratados (b) como equivalentes a cargas pontuais negativas.

d_{xy} d_{yz} d_{zx} d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$

orbitais t_{2g} orbitais e_g

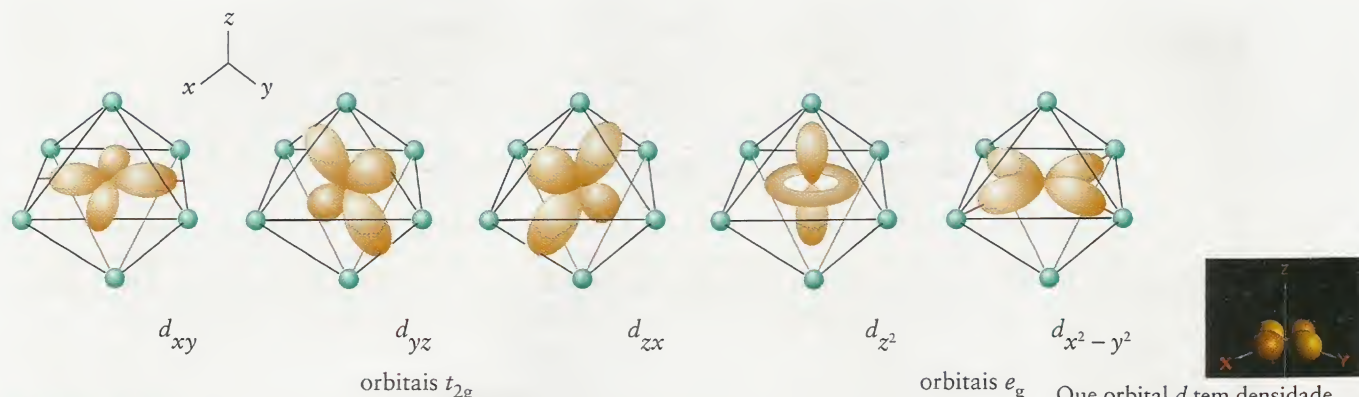



FIGURA 16.28 Em um complexo octaédrico com um átomo ou íon central de metal *d*, um orbital d_{xy} se dirige para um ponto entre dois ligantes e um elétron que o ocupa tem energia relativamente baixa. O mesmo abaixamento de energia ocorre para os orbitais d_{yz} e d_{zx}. Um orbital d_{z^2} se dirige para dois ligantes e um elétron que o ocupa tem energia relativamente alta. O mesmo abaixamento de energia ocorre para os orbitais $d_{x^2-y^2}$.

Que orbital *d* tem densidade eletrônica maior no eixo *z*, o orbital d_{z^2} ou o orbital d_{zx}?

Animação Figura 16.28 Orbitais *d*
Media Link

do com a Figura 16.28, podemos ver que três desses orbitais (d_{xy}, d_{yz} e d_{zx}) têm seus lobos pontados para uma direção entre as cargas pontuais. Esses três orbitais *d* são chamados de **orbitais t_{2g}** na teoria do campo cristalino. Os outros dois orbitais (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$), que apontam diretamente para as cargas pontuais, são chamados de **orbitais e_g**.

Como as cargas pontuais que representam os ligantes repelem os elétrons dos orbitais *d*, a energia desses orbitais aumenta, mas o aumento não é uniforme. Os orbitais t_{2g} estão mais afastados dos ligantes do que os orbitais e_g; logo, os elétrons que estão em orbitais t_{2g} são menos repelidos pelas cargas pontuais dos ligantes do que os elétrons dos orbitais e_g. Como resultado, as energias dos orbitais t_{2g} são mais baixas do que as dos orbitais e_g. A diferença nas energias dos dois orbitais é, normalmente, cerca de 10% da energia total de interação entre o íon central e seus ligantes. Essa diferença dá, portanto, uma contribuição menor para a estabilidade total do complexo, mas veremos que é o fator mais importante na determinação das propriedades do complexo.

As denominações t_{2g} e e_g são derivadas da teoria de grupos, a teoria matemática da simetria. A letra *g* indica que o orbital não muda de sinal quando partimos de qualquer ponto, passamos pelo núcleo e terminamos no ponto correspondente do outro lado do núcleo.

O diagrama de níveis de energia da Figura 16.29 ajuda a resumir essas idéias. A separação das energias entre os dois conjuntos de orbitais é chamada de **desdobramento do campo ligante**, Δ_O (O indica octaedro). Os três orbitais t_{2g} têm energia $\frac{2}{5}\Delta_O$ abaixo da energia média dos orbitais *d*, e os dois orbitais e_g têm energia $\frac{3}{5}\Delta_O$ acima da média. Como os orbitais t_{2g} têm a energia menor, podemos predizer que, no estado fundamental do complexo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, os elétrons ocupam um deles, de preferência um dos orbitais e_g, e, então, a configuração de mínima energia dos elétrons no complexo é $t_{2g}^{\,1}$. Essa configuração do estado fundamental está representada no diagrama de caixas em (14).

e
t

14 $t_{2g}^{\,1}$

e_g $\frac{3}{5}\Delta_O$ Δ_O $\frac{2}{5}\Delta_O$ t_{2g}

FIGURA 16.29 Níveis de energia dos orbitais *d* em um complexo octaédrico com um desdobramento Δ_O do campo ligante. Cada orbital (representado por uma caixa) pode acomodar dois elétrons. A linha horizontal no centro à esquerda representa a energia dos orbitais *d* antes da formação do complexo.

O único elétron *d* do complexo octaédrico $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ pode ser excitado do orbital t_{2g} para um dos orbitais e_g se absorver um fóton de energia Δ_O (Fig. 16.30). Quanto maior for o desdobramento, mais curto o comprimento de onda da radiação eletromagnética absorvida pelo complexo. Portanto, podemos usar o comprimento da radiação eletromagnética absorvida por um complexo para determinar o desdobramento do campo ligante.

EXEMPLO 16.3 Determinação do desdobramento do campo ligante

O complexo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ absorve luz de comprimento de onda 510 nm. Qual é o desdobramento do campo ligante do complexo?

FIGURA 16.30 Quando um complexo é exposto à luz de freqüência adequada, um elétron pode ser excitado para um orbital de energia mais alta e um fóton de luz é absorvido.

ESTRATÉGIA Como a energia do foton é $h\nu$, em que h é a constante de Planck e ν (ni) é a freqüência da radiação, ele pode ser absorvido se $h\nu = \Delta_O$. O comprimento de onda, λ (lambda), da luz está relacionado com a freqüência por $\lambda = c/\nu$, em que c é a velocidade da luz (Seção 1.1). Assim, o comprimento de onda da luz absorvida e o desdobramento do campo ligante estão relacionados por

$$\Delta_O = \frac{hc}{\lambda}$$

Os desdobramentos dos campos ligantes são normalmente descritos na forma de energia por mol e, assim, é preciso multiplicar essa expressão pela constante de Avogadro:

$$\Delta_O = \frac{N_A hc}{\lambda}$$

Podemos então substituir os dados.

SOLUÇÃO Como o comprimento de onda absorvido é 510 nm (correspondente a $5{,}10 \times 10^{-7}$ m), segue-se que o desdobramento do campo ligante é

$$\text{De } \Delta_O = \frac{N_A hc}{\lambda},$$

$$\Delta_O = \frac{(6{,}022 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}) \times (6{,}626 \times 10^{-34}\,\text{J·s}) \times (2{,}998 \times 10^{8}\,\text{m·s}^{-1})}{5{,}10 \times 10^{-7}\,\text{m}}$$

$$= 2{,}35 \times 10^{5}\,\text{J·mol}^{-1} = 235\,\text{kJ·mol}^{-1}$$

TESTE 16.7A O complexo $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ absorve luz de comprimento de onda 700. nm. Qual é o valor (em quilojoules por mol) do desdobramento do campo ligante?

[*Resposta*: 171 kJ·mol^{-1}]

TESTE 16.7B O complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}$ absorve luz de comprimento de onda 305 nm. Qual é o valor (em quilojoules por mol) do desdobramento do campo ligante?

O subscrito g não é usado para indicar orbitais de um complexo tetraédrico.

As energias relativas dos orbitais d são diferentes em complexos de formas diferentes. Por exemplo, em um complexo tetraédrico os três orbitais t_2 apontam mais diretamente para os ligantes do que os orbitais e. Em conseqüência, em um complexo tetraédrico, os orbitais t_2 têm energia maior do que os orbitais e (Fig. 16.31). O desdobramento do campo ligante, Δ_T, (em que T indica tetraédrico) é geralmente menor do que nos complexos octaédricos, em parte porque existem menos ligantes a se repelir.

Nos complexos octaédricos, os orbitais e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) têm energia maior do que os orbitais t_{2g} (d_{xy}, d_{yz} e d_{zx}). O oposto é verdadeiro para os complexos tetraédricos, nos quais o desdobramento do campo ligante é menor.

16.9 Série Espectroquímica

Os diferentes ligantes afetam os orbitais d de um determinado átomo ou íon de metal em graus diferentes e, assim, produzem diferentes desdobramentos do campo ligante. Por exemplo, o desdobramento do campo ligante é muito maior no $[Fe(CN)_6]^{4-}$ do que no $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. As energias relativas dos desdobramentos produzidos por um determinado ligante são aproximadamente as mesmas, independentemente da identidade do metal d do complexo. Por isso, os ligantes podem ser arranjados em uma **série espectroquímica**, de acordo com as grandezas relativas dos desdobramentos de campo ligante que produzem (Fig. 16.32). Os ligantes que aparecem abaixo da linha horizontal da Figura 16.32 provocam um desdobramento pequeno do campo ligante e, por isso, são chamados de **ligantes de campo fraco**. Os que estão acima da linha horizontal produzem um desdobramento maior do campo ligante e são chamados de **ligantes de campo forte**.

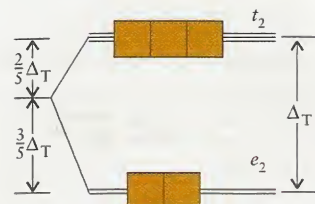



FIGURA 16.31 Níveis de energia dos orbitais d em um complexo tetraédrico com o desdobramento de campo ligante Δ_T. Cada caixa (isto é, orbital) pode acomodar dois elétrons. O subscrito g não é usado para identificar os orbitais em um complexo tetraédrico.

O íon CN^- é, portanto, conhecido como um ligante de campo forte, enquanto que a molécula H_2O é descrita como um ligante de campo fraco.

O conhecimento das energias relativas dos ligantes permite controlar a cor de um íon complexo e, como veremos na Seção 16.11, o magnetismo também. A substituição de ligantes de campo fraco por ligantes de campo forte (ou vice-versa) age como uma chave química para ligar e desligar o paramagnetismo. A substituição de um ligante por outro também permite o controle da cor.

Em um átomo isolado de metal, os cinco orbitais *d* têm a mesma energia. Os elétrons devem, portanto, ocupar cada orbital separadamente, até que cada um deles tenha um elétron. Somente após os cinco elétrons estarem acomodados poderemos ter mais de um elétron no mesmo orbital *d*. Quando, porém, um átomo é parte de um complexo, temos de considerar as diferenças de energia entre os orbitais *t* e *e*, porque a ordem de preenchimento dos orbitais depende dessa diferença.

Examinemos, primeiramente, o átomo ou íon de metal do centro de um complexo octaédrico. As energias dos orbitais *d* são desdobradas pelos ligantes, como pode-se ver na Figura 16.29. Os três orbitais t_{2g} têm a mesma energia e ficam abaixo dos dois orbitais e_g. O único elétron de um complexo d^1 ocupa um dos orbitais t_{2g} e a configuração do estado fundamental é $t_{2g}^{\,1}$ (veja **14**). Os dois elétrons de um complexo d^2 ocupam orbitais t_{2g} separados e dão origem à configuração $t_{2g}^{\,2}$ (**15**). Do mesmo modo, um complexo d^3 deve ter a configuração de estado fundamental $t_{2g}^{\,3}$ (**16**). De acordo com a regra de Hund (Seção 1.12), esses elétrons devem ter spins paralelos.

Um complexo d^4 apresenta um problema. O quarto elétron pode entrar em um orbital t_{2g}, resultando na configuração $t_{2g}^{\,4}$. Entretanto, para isso, ele deveria entrar em um orbital que já está semipreenchido e enfrentaria a forte repulsão do elétron já instalado (**17**). Para evitar essa repulsão, ele poderia ocupar um orbital e_g vazio, dando a configuração $t_{2g}^{\,3}e_g^{\,1}$ (**18**), mas agora enfrentaria a forte repulsão dos ligantes. A configuração de menor energia dentre essas duas depende dos ligantes presentes. Se Δ_O é grande (como no caso dos ligantes de campo forte), a diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g é grande e a configuração $t_{2g}^{\,4}$ terá energia menor do que a configuração $t_{2g}^{\,3}e_g^{\,1}$. Se Δ_O é pequeno (como no caso dos ligantes de campo fraco), $t_{2g}^{\,3}e_g^{\,1}$ será a configuração de menor energia e será adotada pelo complexo.

Ligantes de campo forte

CN^-, CO

$NO_2^{\,-}$

en

NH_3

H_2O

ox

OH^-

F^-

SCN^-, Cl^-

Br^-

I^-

Ligantes de campo fraco

FIGURA 16.32 Série espectroquímica. Os ligantes de campo forte dão origem a grandes desdobramentos entre os orbitais *t* e *e*, enquanto que os ligantes de campo fraco dão origem somente a pequenos desdobramentos. A linha horizontal marca a fronteira aproximada entre as duas classes de ligantes. A mudança de cor representa o aumento da energia da luz absorvida quando a energia do campo aumenta.

EXEMPLO 16.4 Predição da configuração eletrônica de um complexo

Prediga a configuração eletrônica de um complexo octaédrico d^5 com (a) ligantes de campo forte e (b) ligantes de campo fraco, dando, em cada caso, o número de elétrons desemparelhados.

ESTRATÉGIA Os elétrons ocupam os orbitais que levam à configuração de menor energia. No caso dos ligantes de campo forte, Δ_O é grande e os os elétrons tendem a se emparelhar nos orbitais de energia mais baixa e preenchê-los completamente antes de ocupar os de maior energia. No caso dos ligantes de campo fraco, Δ_O é pequeno e os elétrons tendem a ocupar todos os orbitais vazios, mesmo os de energia mais alta, antes de se emparelhar.

SOLUÇÃO (a) No caso do campo forte, todos os cinco elétrons entram em orbitais t_{2g} e, para isso, alguns deles devem se emparelhar (**19**). Existe somente um elétron desemparelhado nessa configuração. (b) No caso do campo fraco, os cinco elétrons ocupam todos os cinco orbitais sem emparelhamento (**20**). Existem, agora, cinco elétrons desemparelhados.

TESTE 16.8A Prediga as configurações eletrônicas e o número de elétrons desemparelhados de um complexo octaédrico d^6 com (a) ligantes de campo forte e (b) ligantes de campo fraco.

[*Resposta*: (a) $t_{2g}^{\,6}$ (0); (b) $t_{2g}^{\,4}e_g^{\,2}$ (4)]

TESTE 16.8B Prediga as configurações eletrônicas e o número de elétrons desemparelhados de um complexo octaédrico d^7 com (a) ligantes de campo forte e (b) ligantes de campo fraco.

e, t

15 $t_{2g}^{\,2}$

e, t

16 $t_{2g}^{\,3}$

e, t

17 $t_{2g}^{\,4}$

e, t

18 $t_{2g}^{\,3}e_g^{\,1}$

e, t

19 $t_{2g}^{\,5}$

e, t

20 $t_{2g}^{\,3}e_g^{\,2}$

A Tabela 16.5 lista as configurações dos complexos octaédricos de d^1 até d^{10}, incluindo as configurações alternativas para os complexos octaédricos de d^4 a d^7. Um complexo d^n com o número máximo de elétrons desemparelhados é chamado de **complexo de spin alto.** Espera-se complexos de spin alto para os ligantes de campo fraco porque os elétrons podem ocupar facilmente os orbitais t_{2g} e e_g, e, assim, o maior número de elétrons têm spins paralelos. Um complexo d^n com o número mínimo de elétrons desemparelhados é chamado de **complexo de spin baixo.** Podemos esperar um complexo de spin baixo quando os ligantes são de campo forte, porque os elétrons entram nos orbitais t_{2g} até completá-los totalmente, ainda que tenham de emparelhar seus spins. Podemos prever quando um complexo octaédrico será de spin alto ou de spin baixo verificando a posição dos ligantes na série espectroquímica. Se eles são ligantes de campo forte, espera-se complexos de spin baixo e, se eles são de campo fraco, espera-se complexos de spin alto.

Os complexos tetraédricos são quase sempre de spin alto. Vimos que os desdobramentos de campo ligante são menores para os complexos tetraédricos do que para os complexos octaédricos. Assim, ainda que os ligantes sejam classificados como ligantes de campo forte para complexos octaédricos, o desdobramento é tão pequeno no complexo tetraédrico correspondente que os orbitais t^2 são energeticamente acessíveis.

As configurações eletrônicas dos átomos ou íons de metal do bloco d em complexos são obtidas pela aplicação do princípio da construção aos orbitais d, levando em conta a energia do desdobramento do campo ligante. A série espectroquímica resume as energias relativas dos desdobramentos do campo ligante.

16.10 Cores dos Complexos

A luz branca é uma mistura de todos os comprimentos de onda da radiação eletromagnética entre cerca de 400 nm (violeta) e cerca de 800 nm (vermelho). Quando alguns desses comprimentos de onda são removidos do feixe de luz branca pela passagem da luz através de uma amostra, a luz que sai não é mais branca a olho nu. Por exemplo, se a luz vermelha é retirada da luz branca por absorção, a luz que resta é de cor verde. Se a luz verde é removida, a luz que aparece é vermelha. Dizemos que as luzes vermelha e verde são **cores complementares** – uma é a cor que permanece depois que a outra é removida.

As cores complementares foram mostradas na "roda das cores" em Técnica Principal 2, que segue o Capítulo 3. Pode-se ver na roda das cores que se uma substância parece azul (como no caso da solução de sulfato de cobre(II)), é porque ela está absorvendo a luz laranja (580–620 nm). Igualmente, se conhecemos o comprimento de onda (e, portanto a cor) da luz absorvida pela substância, então podemos prever a cor da substância pela cor complementar na roda de cores. Como o $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ absorve luz em 510 nm, que é a luz amarelo-esverdeada, o complexo aparece violeta (Fig. 16.33).

Como os ligantes de campo fraco levam a pequenos desdobramentos, os complexos que eles formam absorvem radiação de baixa energia e alto comprimento de onda. As radiações de alto comprimento de onda correspondem à luz vermelha e, por isso, esses complexos têm co-

TABELA 16.5 Configuração Eletrônica dos Complexos d^n

Número de elétrons d	Configuração		
	Complexos octaédricos		Complexos tetraédricos
	Spin baixo	Spin alto	
d^1	$t_{2g}^{\ 1}$		e^1
d^2	$t_{2g}^{\ 2}$		e^2
d^3	$t_{2g}^{\ 3}$		$e^2t_2^{\ 1}$
d^4	$t_{2g}^{\ 4}$	$t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 1}$	$e^2t_2^{\ 2}$
d^5	$t_{2g}^{\ 5}$	$t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 2}$	$e^2t_2^{\ 3}$
d^6	$t_{2g}^{\ 6}$	$t_{2g}^{\ 4}e_g^{\ 2}$	$e^3t_2^{\ 3}$
d^7	$t_{2g}^{\ 6}e_g^{\ 1}$	$t_{2g}^{\ 5}e_g^{\ 2}$	$e^4t_2^{\ 3}$
d^8	$t_{2g}^{\ 6}e_g^{\ 2}$		$e^4t_2^{\ 4}$
d^9	$t_{2g}^{\ 6}e_g^{\ 3}$		$e^4t_2^{\ 5}$
d^{10}	$t_{2g}^{\ 6}e_g^{\ 4}$		$e^4t_2^{\ 6}$

res próximas do verde. Como os ligantes de campo forte levam a grandes desdobramentos, os complexos que eles formam absorvem radiação de alta energia e baixo comprimento de onda que corresponde ao violeta, no final do espectro visível. Espera-se que esses complexos tenham cores próximas do laranja e do amarelo (Fig. 16.34).

As cores que descrevemos têm origem nas **transições** *d–d*, nas quais um elétron é excitado de um orbital *d* para outro orbital *d*. Nos complexos octaédricos, a excitação é de um orbital t_{2g} para um orbital e_g. Em um complexo tetraédrico, a excitação é de um orbital *e* para um orbital t_2, porque a ordem das energias dos orbitais se inverte. Entretanto, existe um outro tipo de transição, chamado de **transição de transferência de carga**, na qual um elétron é excitado do ligante para o átomo de metal ou vice-versa. As transições de transferência de carga são, com freqüência, muito intensas e são a causa mais comum das cores dos complexos de metais *d*, como a transição responsável pela cor púrpura intensa dos íons permanganato, MnO_4^- (Fig. 16.35).

Nos complexos, as transições entre os orbitais d ou entre os ligantes e o átomo de metal dão origem à cor; os comprimentos de onda podem ser correlacionados com a magnitude do desdobramento do campo ligante.

FIGURA 16.33 Como $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ absorve a luz amarelo-esverdeada (de comprimentos de onda próximos a 510 nm), ele parece violeta sob a luz branca.

16.11 Propriedades Magnéticas dos Complexos

Como vimos no Quadro 3.2, uma substância com elétrons desemparelhados é paramagnética e é atraída por um campo magnético. Uma substância sem elétrons desemparelhados é diamagnética e é empurrada para fora do campo magnético. O equipamento mostrado na Fig. 16.36 permite a distinção experimental entre o paramagnetismo e o diamagnetismo. Uma amostra é pendurada no travessão de uma balança e fica entre os pólos de um eletroímã. Quando o ímã é ligado, a substância paramagnética é atraída para o campo e parece pesar mais do que quando o ímã está desligado. A substância diamagnética é empurrada para fora do campo e parece pesar menos do que quando o ímã está desligado.

Muitos complexos de metais *d* têm elétrons *d* desemparelhados e, portanto, são paramagnéticos. Acabamos de ver que os complexos d^n de spin alto têm mais elétrons desemparelhados do que os complexos d^n de spin baixo. O complexo de spin alto é, portanto, mais fortemente paramagnético e é atraído mais fortemente pelo campo magnético. Para ser de spin alto ou baixo, um complexo depende dos ligantes presentes. Os ligantes de campo forte criam uma grande diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g de um complexo octaédrico (Fig. 16.37). Seus complexos de d^4 a d^7, conseqüentemente, tendem a ser de spin baixo e diamagnéticos ou só fracamente paramagnéticos. Os ligantes de campo fraco criam uma pequena diferença de energia e, assim, os elétrons preenchem os orbitais de energia mais alta antes de se emparelhar nos orbitais de mais baixa energia. Seus complexos de d^4 a d^7, conseqüentemente, tendem a ser de spin alto e fortemente paramagnéticos.

FIGURA 16.34 Efeito da mudança de ligantes com diferentes forças de campo na cor de complexos octaédricos de cobalto(III) em solução em água. A força do campo ligante aumenta da esquerda para a direita.

EXEMPLO 16.5 Determinação das propriedades magnéticas de um complexo

Compare as propriedades magnéticas do $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ com as do $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

ESTRATÉGIA Decida, pela posição na série espectroquímica, se os ligantes são de campo forte ou de campo fraco. Determine, então, se os complexos são de spin alto ou baixo.

SOLUÇÃO O íon Fe^{2+} é um íon d^6. Como a água é um ligante de campo fraco, podemos predizer uma configuração de spin alto com quatro elétrons desemparelhados para o $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. A predição (e o resultado experimental) é que o íon é paramagnético. Quando íons cianeto são adicionados a uma solução de íons Fe^{2+} em água, eles formam o íon $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Neste caso, os ligantes são de campo ligante forte e, como resultado, o complexo é de spin baixo t_{2g}^6. Como ele não tem elétrons desemparelhados, não é paramagnético.

TESTE 16.9A Que mudança podemos se esperar no campo magnético quando os ligantes NO_2^- de um complexo octaédrico são substituídos por ligantes Cl^- se o complexo é (a) d^6 ou (b) d^3?

[*Resposta*: (a) O complexo torna-se paramagnético; (b) não há mudança nas propriedades magnéticas.]

TESTE 16.9B Compare as propriedades magnéticas do $[Ni(en)_3]^{2+}$ com as do $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

FIGURA 16.35 Em uma transição de transferência de carga do ligante para o metal, um elétron energeticamente excitado migra do ligante para o íon de metal central. Esse tipo de transição é responsável pela cor púrpura intensa do íon permanganato, MnO_4^-.

(a) (b) (c)

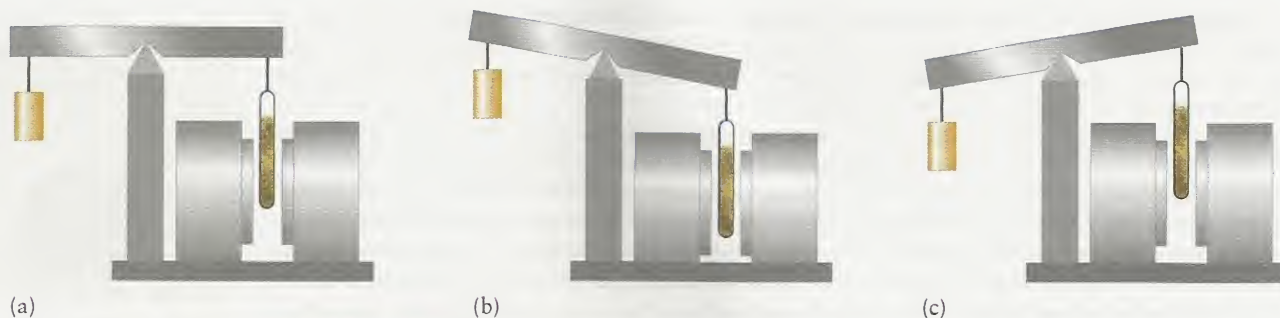



FIGURA 16.36 O caráter magnético de um complexo pode ser estudado com uma balança de Gouy. (a) Uma amostra é pendurada na balança, de modo a ficar parcialmente entre os pólos de um eletroímã. (b) Quando o campo magnético é aplicado, uma amostra paramagnética é atraída por ele e a amostra parece pesar mais. (c) Ao contrário, uma amostra diamagnética é repelida pelo campo eparece pesar menos.

As propriedades magnéticas de um complexo dependem da grandeza do desdobramento do campo ligante. Ligantes de campo forte tendem a formar complexos de spin baixo e a ser fracamente paramagnéticos, e os ligantes de campo fraco tendem a formar complexos de spin alto e a ser fortemente paramagnéticos.

e_g e_g (a) (b) t_{2g} t_{2g}

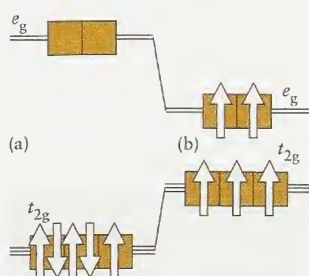



FIGURA 16.37 (a) Um ligante de campo forte provavelmente dará origem a um complexo de spin baixo (neste caso, a configuração é a do Fe^{3+}). (b) A substituição por ligantes de campo fraco provavelmente dará origem a um complexo de spin alto.

16.12 Teoria do Campo Ligante

A teoria do campo cristalino baseia-se em um modelo de ligação muito simples. Por exemplo, os ligantes não são cargas pontuais. Eles são moléculas ou íons. A teoria deixa, também, muitas perguntas sem resposta. Por que, por exemplo, uma molécula eletricamente neutra como o CO é um ligante de campo forte, mas um íon com carga negativa como o Cl^- é um ligante de campo fraco?

Para melhorar o modelo das ligações nos complexos, os químicos retomaram a teoria geral de ligação – a teoria dos orbitais moleculares (Seção 3.10). A **teoria do campo ligante** descreve as ligações nos complexos em termos de orbitais moleculares construídos com os orbitais *d* do átomo de metal e os orbitais dos ligantes. Ao contrário da teoria do campo cristalino, que utiliza uma ligação iônica, a teoria do campo ligante utiliza ligações covalentes entre os ligantes e o átomo ou íon central de metal. Como veremos, muito do trabalho que desenvolvemos na descrição da teoria do campo cristalino pode ser transferido para a teoria do campo ligante. A grande diferença está na origem do desdobramento do campo ligante.

Para descrever a estrutura eletrônica de um complexo, primeiramente construímos os orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos disponíveis no complexo, exatamente como faríamos para uma molécula. Imagine um complexo octaédrico de um metal *d* do Período 4, como o ferro, o cobalto ou o cobre. Temos que levar em conta os orbitais 4*s*, 4*p* e 3*d* do íon central de metal, porque todos esses orbitais têm energias semelhantes. Para simplificar a discussão, usaremos somente um orbital de cada um dos ligantes. Por exemplo, para um ligante Cl^-, usaremos o orbital 3*p* do Cl dirigido para o metal; para um ligante NH_3, usaremos o orbital sp^3 do par isolado do nitrogênio. Os seis orbitais ligantes do complexo octaédrico são representados pelos lobos em forma de lágrima da Figura 16.38. Os orbitais têm simetria cilíndrica em relação ao eixo metal-ligante e, assim, eles estão preparados para formar orbitais σ.

Orbital σ ligante

FIGURA 16.38 Os objetos em forma de lágrima são representações dos orbitais atômicos ligantes que são usados para construir os orbitais moleculares na teoria do campo ligante. Eles podem representar orbitais *s* ou *p* dos ligantes, ou híbridos dos dois.

Existem 9 orbitais no átomo de metal e 6 nos ligantes, somando 15 ao todo. Podemos então esperar que existam 15 orbitais moleculares, seis ligantes, seis antiligantes e três não-ligantes. As energias desses orbitais estão na Figura 16.39, juntamente com os nomes que lhes são comumente atribuídos. Observe na Figura 16.39 que os orbitais t_{2g} do metal não têm companheiros nos ligantes. Não existem orbitais nos ligantes que combinem com eles. Assim, esses três orbitais são os orbitais não-ligantes no complexo.

Vamos, agora, proceder exatamente como fizemos na discussão das moléculas diatômicas (Seção 3.11). Usamos o princípio da construção para obter a configuração eletrônica do estado fundamental. Primeiramente, precisamos contar os elétrons disponíveis. Em um complexo d^n, existem *n* elétrons fornecidos pelo metal e cada orbital ligante contribui com dois elétrons. Assim, 12 elétrons são fornecidos pelos ligantes, dando 12 + *n* elétrons no total. Os primeiros 12 elétrons preenchem os seis orbitais ligantes. Isso deixa *n* elétrons para serem acomodados.

Neste ponto, é necessário observar que os próximos orbitais disponíveis (os que foram colocados dentro da moldura azul da Fig. 16.39), seguem exatamente no mesmo padrão que vimos na teoria do campo cristalino. A única diferença é que, na teoria do campo ligante, reconhecemos os orbitais t_{2g} como orbitais não-ligantes e os orbitais e_g como antiligantes entre o metal e os ligantes. Isto é, o desdobramento do campo ligante pode ser reconhecido como a energia de separação entre os orbitais não-ligantes e antiligantes.

A partir desse ponto, a análise é a mesma usada na teoria do campo cristalino. A ordem de preenchimento desses dois conjuntos de orbitais segue exatamente o mesmo raciocínio de antes e, da mesma forma, a discussão das propriedades ópticas e magnéticas. Se o desdobramento do campo ligante for grande, os orbitais t_{2g} serão ocupados primeiramente e espera-se um complexo de spin baixo. Se o desdobramento do campo ligante for pequeno, os orbitais e_g serão ocupados antes do emparelhamento nos orbitais t_{2g} e espera-se um complexo de spin alto.

Embora a teoria do campo ligante coloque a discussão dos orbitais moleculares em uma base mais firme, ela ainda não explicou todas as peculiaridades da teoria do campo cristalino. Em particular, por que CO é um ligante de campo forte? Por que Cl^- é um ligante de campo fraco, a despeito da carga negativa?

Temos de desenvolver mais ainda o modelo, levando em conta os efeitos dos outros orbitais dos ligantes. Quando construímos os orbitais moleculares, consideramos apenas os orbitais dos ligantes que apontam diretamente para o átomo central do metal. Os ligantes têm, também, orbitais perpendiculares ao eixo da ligação metal-ligante, que poderiam formar orbitais π ligantes e antiligantes. Como se vê na Figura 16.40, um orbital *p* do ligante, perpendicular ao eixo de ligação metal-ligante, pode se superpor a um dos orbitais t_{2g} para produzir dois novos orbitais moleculares, um ligante e um antiligante. A combinação ligante resultante tem energia menor do que a dos orbitais t_{2g} originais. A combinação antiligante tem energia mais alta.

Agora, contamos o número de elétrons a serem acomodados. Se o ligante é Cl^-, o orbital 3*p* do Cl que foi usado para construir o orbital π metal-ligante está completo. Ele fornece, então, dois elétrons, que ocupam a combinação ligante da ligação metal-ligante, como na Figura 16.40a, por exemplo. Os *n* elétrons *d* fornecidos pelo metal devem ocupar a combinação *antiligante* da ligação metal-ligante. Como esse orbital molecular tem energia maior do que a dos orbitais t_{2g}, o desdobramento do campo ligante é diminuído pela ligação π. Podemos ver, agora, por que Cl^- é um ligante de campo fraco, apesar da carga negativa.

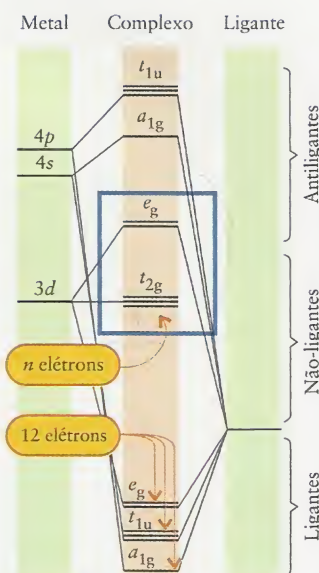



FIGURA 16.39 Dagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de um complexo octaédrico. Os 12 elétrons fornecidos pelos ligantes preenchem os seis orbitais de menor energia, que são todos orbitais ligantes. Os *n* elétrons fornecidos pelo átomo ou íon de metal *d* são acomodados nos orbitais dentro da moldura azul. O desdobramento do campo ligante é a energia de separação entre os orbitais não-ligantes e antiligantes da caixa.

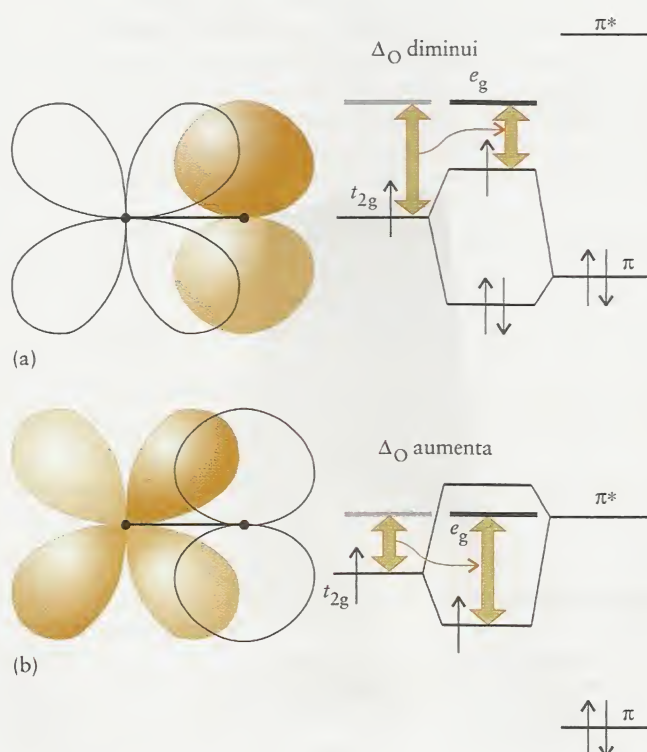



FIGURA 16.40 Efeito da ligação π sobre o desdobramento do campo ligante. (a) Neste caso, o orbital antiligante π* do ligante ou é alto demais em energia para participar da ligação ou está ausente (como ocorre no caso de um ligante monoatômico como Cl^-). (b) Neste caso, o orbital antiligante π* do ligante combina em energia com o orbital do metal e formam-se as combinações ligante e antiligante da ligação metal-ligante.

Vamos, agora, supor que o ligante seja CO. O orbital que se superpõe aos orbitais t_{2g} do metal, neste caso, tanto pode ser o orbital π completo como o orbital antiligante π^* vazio da molécula. Acontece que este último orbital está mais próximo em energia dos orbitais do metal e, assim, tem papel dominante na formação da ligação com o metal, como na Figura 16.40b, por exemplo. Não existem elétrons do ligante para acomodar, porque seu orbital π^* está vazio. Os *n* elétrons *d* entram, então, na combinação ligante da ligação metal-ligante. Como esse orbital molecular tem energia menor do que os orbitais t_{2g} originais, o desdobramento do campo ligante aumenta com a formação da ligação π e CO é um ligante de campo forte, apesar de ser eletricamente neutro.

De acordo com a teoria do campo ligante, o desdobramento do campo ligante é a energia da separação entre os orbitais moleculares não-ligantes e antiligantes, construídos principalmente a partir dos orbitais d. Quando a ligação π é possível, o desdobramento do campo ligante diminui se o ligante fornece elétrons p e aumenta se o ligante não fornece elétrons p.

IMPACTO SOBRE OS MATERIAIS

Já descrevemos alguns papéis importantes que os metais do bloco *d* desempenham em praticamente todos os aspectos de nossas vidas. O aço é um material de construção de extrema importância nas edificações e no transporte, e assim deverá permanecer num futuro previsível. Os aços modernos são ligas baseadas no ferro, mas existem também numerosas ligas "não-ferrosas" baseadas em outros metais, principalmente o cobre. A mistura cuidadosa de diferentes metais – muitos deles integrantes do bloco *d* – pode levar a materiais com propriedades muito úteis, como a resistência à corrosão e a resistência à tensão. Os metais do bloco *d* são usados também na fabricação de materiais magnéticos.

16.13 Aço

A produção do aço começa quando o minério de ferro é colocado em fornos (Fig. 16.41). O forno, que tem aproximadamente 40 m de altura, é alimentado continuamente pelo topo com uma mistura de minério, coque (carbono impuro obtido pelo aquecimento do carvão na ausência de ar) e calcário. Cada quilograma de ferro produzido exige cerca de 1,75 kg de minério, 0,75 kg

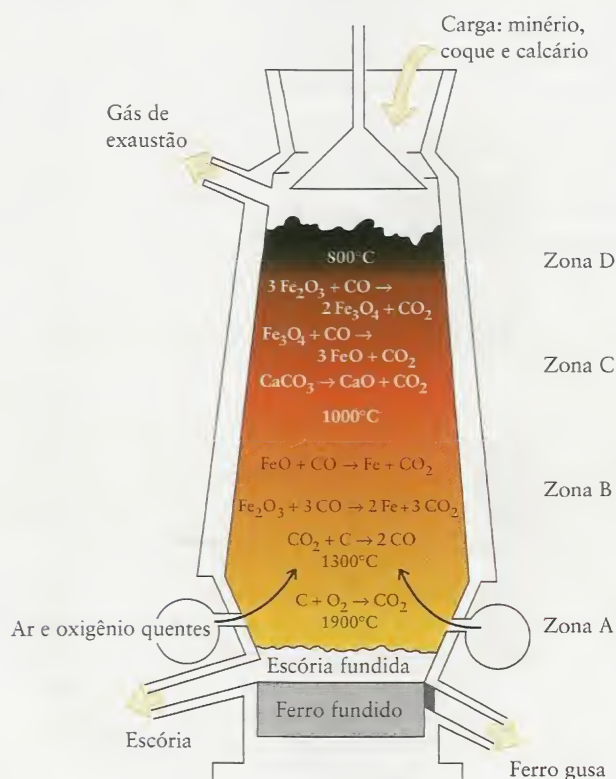
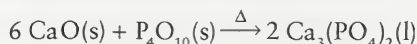
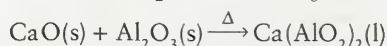
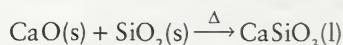



FIGURA 16.41 A redução do minério de ferro ocorre em um forno que contém uma mistura do minério com coque e calcário. Diferentes reações ocorrem nas diversas zonas, quando o ar e oxigênio são admitidos. O minério, um óxido, é reduzido ao metal pelo monóxido de carbono produzido no forno.

de coque e 0,25 kg de calcário. O calcário, que é principalmente carbonato de cálcio, sofre decomposição térmica a óxido de cálcio (cal) e dióxido de carbono. O óxido de cálcio, que contém a base de Lewis O^{2-}, ajuda a remover as impurezas ácidas e anfotéricas do minério:

$$CaO(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\Delta} CaSiO_3(l)$$

$$CaO(s) + Al_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta} Ca(AlO_2)_2(l)$$

$$6\ CaO(s) + P_4O_{10}(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ Ca_3(PO_4)_2(l)$$

A mistura de produtos, que é conhecida como *escória*, funde-se na temperatura do forno e flutua no ferro fundido, mais denso. Ela é retirada e usada na fabricação de material tipo rocha para a indústria de construção.

O ferro fundido é produzido através de uma série de reações em três das quatro zonas principais de temperatura do forno. No fundo, na Zona A, ar pré-aquecido é borbulhado sob pressão no forno; o coque se oxida, aquece o forno até 1.900°C e fornece o carbono na forma de dióxido de carbono. Logo acima, o ferro é reduzido, em etapas, até o metal, que funde-se e flui da Zona C para a Zona A. Embora o ponto de fusão do ferro puro seja 1.540°C, quando misturado com 4% de carbono ele funde-se a 1.015°C. Quando o dióxido de carbono se move na direção da Zona B, ele reage com parte do carbono adicionado para produzir monóxido de carbono. Essa reação é endotérmica e abaixa a temperatura até 1.300°C. O monóxido de carbono produzido nessa reação sobe para as Zonas C e D, onde ele reduz o minério de ferro em uma série de reações, algumas das quais são mostradas na Figura 16.41. O ferro fundido (de densidade 7,9 $g \cdot cm^{-3}$), sai como *ferro gusa*, de composição 90–95% de ferro, 3–5% de carbono, 2% de silício e traços de outros elementos do minério original. O *ferro fundido* é semelhante ao ferro gusa, com algumas impurezas removidas e conteúdo de carbono usualmente superior a 2%.

O ferro puro é relativamente flexível e maleável, mas os átomos de carbono fazem com que o ferro fundido seja muito duro e frágil. O ferro fundido é usado em objetos sujeitos a choques mecânicos e térmicos pequenos, como grades ornamentais, blocos de motor, tambores de freio e caixas de transmissão.

O ferro gusa é processado para a fabricação de aço. A primeira etapa é diminuir o teor de carbono do ferro e remover as impurezas remanescentes, que incluem silício, fósforo e enxofre. No *processo de oxigênio-base*, oxigênio e calcário pulverizado são forçados através do metal fundido (Fig. 16.42). Na segunda etapa, o aço é produzido pela adição de metais apropriados, geralmente na forma de ligas de ferro, ao ferro fundido. O aço obtido é uma liga homogênea, isto é, uma solução sólida contendo 2% ou menos de carbono no ferro. As diferentes formulações dos aços têm graus diferentes de dureza, resistência à tensão e ductilidade. Quanto mais alto for o teor de carbono, mais duro e quebradiço será o aço (Tabela 16.6). O tratamento por aquecimento pode aumentar muito a resistência e a dureza do aço pelo controle do tamanho dos cristais que se formam. A resistência à corrosão aumenta significativamente pela formação de ligas com outros elementos, o que produz vários tipos de aços (reveja a Tabela 16.2). Os aços inoxidáveis são muito resistentes à corrosão. Eles contêm, tipicamente, cerca de 15% de crômio em massa.

O ferro é produzido em fornos pela redução de minérios. Suas propriedades são modificadas pela mistura com outros metais.

16.14 Ligas Não-ferrosas

As ligas são misturas sólidas de metais, projetadas para suprir necessidades específicas. Por exemplo, os quadros das bicicletas de corrida podem ser feitos com um aço que contém manganês,

TABELA 16.6 Composição dos Diferentes Aços

Tipo de aço	Conteúdo de carbono (%)	Propriedades e aplicações
aço de baixo teor de carbono	< 0,15	ductilidade e baixa dureza, arame de ferro
aço de moderado teor de carbono	0,15 a 0,25	cabos, pregos, grades e ferraduras
aço de médio teor de carbono	0,20 a 0,60	pregos, vigas, trilhos e componentes estruturais
aço de alto teor de carbono	0,61 a 1,5	facas, navalhas, ferramentas de corte, brocas

FIGURA 16.42 No processo de oxigênio básico, uma corrente de oxigênio e calcário pulverizado é usada para purificar o ferro fundido por oxidação e combinação com as impurezas presentes.

Raios:
128 pm 133 pm

Cu

Zn

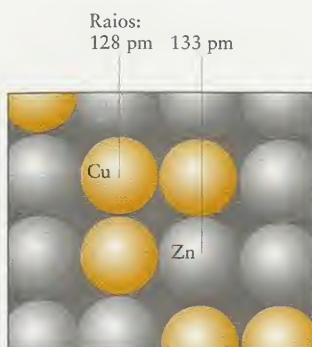



FIGURA 16.43 Os raios atômicos do cobre e do zinco são semelhantes e os átomos de um elemento ajustam-se razoavelmente no retículo do outro elemento para dar várias ligas, conhecidas como latão.

molibdênio e carbono para dar a dureza necessária para resistir a choques mecânicos. Quadros de titânio também são usados, mas não do metal puro. O metal titânio deforma-se facilmente e não mantém a forma sob estresse. Entretanto, na forma de ligas com metais, como o estanho e o alumínio, o titânio mantém a flexibilidade mas preserva a forma.

As propriedades das ligas são afetadas pela composições e pela estrutura. A estrutura cristalina é muito importante, mas o tamanho e a textura dos grãos individuais também contribuem para as propriedades de uma liga. Algumas ligas de metais são soluções homogêneas de uma fase. Os exemplos são latão, bronze e ligas de cunhagem douradas. Outras ligas são misturas heterogêneas de fases cristalinas diferentes, como as soldas de estanho-chumbo e os amálgamas de mercúrio usados nos tratamentos dentários.

Ligas homogêneas de metais com átomos de raio semelhante são ligas de substituição. Por exemplo, no latão, os átomos de zinco substituem facilmente os átomos de cobre do retículo cristalino, porque eles têm aproximadamente o mesmo tamanho (Fig. 16.43). Entretanto, a presença de átomos de soluto modifica os parâmetros de rede e distorcem a estrutura eletrônica local. Essa distorção diminui a condutividade elétrica e térmica do solvente, mas também aumenta a dureza e a resistência. As ligas de cunhagem são normalmente ligas de substituição. Elas são selecionadas pela durabilidade – uma moeda deve durar pelo menos três anos – e resistência elétrica, para que as moedas genuínas possam ser identificadas nas máquinas de venda.

As ligas são misturas de metais e outros elementos formuladas para ter as propriedades desejadas. Geralmente, uma liga é mais dura e resistente do que o metal puro, mas tem condutividade elétrica menor.

16.15 Materiais Magnéticos

A presença de elétrons *d* desemparelhados nos estados fundamentais dos elementos do bloco *d* explica por que alguns desses metais, principalmente ferro, cobalto e níquel, formam bons ímãs permanentes. É preciso distinguir dois tipos de magnetismo. **Paramagnetismo** é a tendência que tem uma substância de ser atraída por um campo magnético (Veja o Quadro 3.2). A propriedade é uma consequência da presença no átomo ou molécula de pelo menos um elétron desemparelhado. Entretanto, como os spins dos átomos ou moléculas vizinhos se alinham quase que ao acaso, o paramagnetismo é muito fraco. No caso de alguns metais *d*, entretanto, os elétrons desemparelhados de muitos átomos vizinhos podem se alinhar uns aos outros sob a ação de um campo magnético, o que produz o efeito muito mais forte do **ferromagnetismo.** As regiões dos spins alinhados, chamadas de **domínios** (Fig. 16.44), sobrevivem mesmo depois que o campo magnético foi retirado. O ferromagnetismo também ocorre em alguns compostos dos metais *d*, como os óxidos de ferro e de crômio.

O ferromagnetismo é muito mais forte do que o paramagnetismo e os materiais ferromagnéticos são usados na fabricação de ímãs permanentes. Eles também são usados no recobrimento de fitas cassete e discos de computador. As cabeças eletromagnéticas de gravação alinham grande número de spins quando a fita passa por elas; o alinhamento dos spins nos domínios permanece por anos. Em um material **antiferromagnético,** spins vizinhos são presos em um arranjo *antiparalelo*, de forma que o momento magnético é cancelado. O manganês é antiferromagnético.

(a) (b)

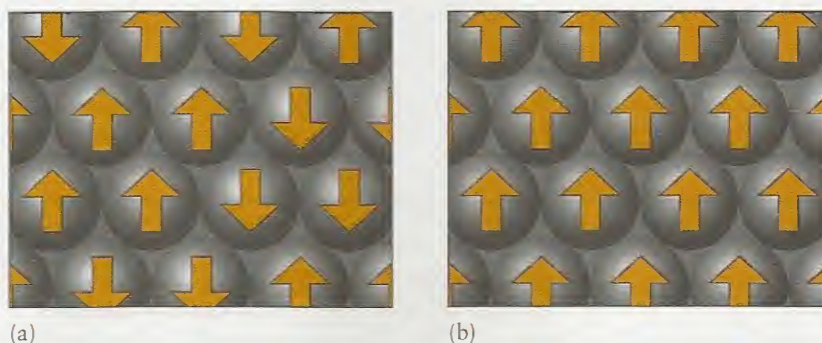



FIGURA 16.44 Os materiais ferromagnéticos incluem o ferro, o cobalto e o óxido de ferro, o mineral magnetita. Eles são formados por cristais em que os elétrons de muitos átomos giram na mesma direção e dão origem a campos magnéticos fortes. (a) Antes da magnetização, quando os spins estão alinhados ao acaso; (b) após a magnetização. As setas cor de laranja representam os spins dos elétrons.

As cerâmicas magnéticas, usadas em imãs de porta de refrigeradores, são feitas de ferritas de bário ($BaO \cdot nFe_2O_3$) ou de estrôncio ($SrO \cdot nFe_2O_3$). Elas são fabricadas pela compressão de ferrita em pó em um campo magnético e aquecimento até que endureçam. Como esses imãs são cerâmicas, eles são duros, quebradiços e têm baixa densidade. Eles são os mais usados por causa de seu baixo custo.

Fluidos de ferro são ímãs líquidos. Eles são suspensões de magnetita, Fe_3O_4, finamente pulverizada, em um óleo líquido, viscoso (como um óleo mineral) que contém um detergente (como o ácido oléico, um ácido carboxílico de cadeia longa). As partículas de óxido de ferro não se depositam, porque elas são atraídas pela extremidade polar das moléculas do detergente, que formam micelas ou aglomerados compactos (Seção 8.9) dispersos no óleo. Quando um imã se aproxima de um fluído de ferro, as partículas que estão no líquido tentam alinhar-se com o campo magnético, mas são mantidas no lugar pelo óleo (Fig. 16.45). Como resultado, é possível controlar o fluxo e a posição do fluído de ferro pela aplicação de um campo magnético. Uma das aplicações dos fluidos de ferro é no sistema de freio de máquinas de exercício físico. Quanto mais forte for o campo magnético, maior será a resistência ao movimento.

FIGURA 16.45 Quando um ímã é retirado deste fluido de ferro viscoso, as partículas de óxido de ferro(III) se alinham com o campo magnético. Devido às fortes atrações que existem entre as partículas e as moléculas de detergente que estão no óleo, o líquido é atraído pelo ímã juntamente com as partículas.

Os materiais magnéticos podem ser paramagnéticos, ferromagnéticos ou antiferromagnéticos. Nos materiais ferromagnéticos, grandes domínios de elétrons têm o mesmo momento magnético.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Explicar as tendências das propriedades físicas e químicas dos elementos do bloco *d* (Seções 16.1 e 16.2).
- ❑ 2 Descrever e escrever equações balanceadas das reações principais usadas na produção dos elementos da primeira coluna (Período 4) do bloco *d* e dos Grupos 11 e 12 (Seções 16.3 e 16.4).
- ❑ 3 Descrever os nomes, as propriedades e as reações de alguns dos principais compostos dos elementos da primeira coluna do bloco *d* (Seções 16.3 e 16.4).
- ❑ 4 Dar o nome e escrever as fórmulas dos complexos de metais *d* (Caixa de Ferramentas 16.1 e Exemplo 16.1).
- ❑ 5 Identificar os pares de ionização, as ligações, os hidratos, a coordenação, os isômeros geométricos e ópticos (Testes 16.4 e 16.5 e Exemplo 16.2).
- ❑ 6 Determinar o desdobramento do campo ligante a partir do comprimento de onda da luz absorvida por um complexo (Exemplo 16.3).
- ❑ 7 Usar a série espectroquímica para prever o efeito de um ligante na cor, na configuração eletrônica e nas propriedades magnéticas de um complexo de metal *d* (Exemplos 16.4 e 16.5).
- ❑ 8 Descrever as ligações dos complexos de metal *d* em termos da teoria do campo ligante (Seção 16.12).
- ❑ 9 Descrever a operação de um forno e como o aço é fabricado em um processo básico de oxigênio (Seção 16.13)
- ❑ 10 Distinguir os tipos de magnetismo (Seção 16.15).

EXERCÍCIOS

Tendências das Propriedades

16.1 Que membros do bloco *d*, os do lado esquerdo ou os do lado direito, tendem a ter potenciais padrão mais fortemente negativos?

16.2 Dê o nome de cinco elementos do bloco *d* que tenham potencial padrão positivo.

16.3 Identifique o elemento que tem o maior raio atômico em cada um dos seguintes pares: (a) escândio e titânio; (b) cobre e ouro; (c) vanádio e nióbio; (d) rutênio e ósmio.

16.4 Identifique o elemento que tem o maior raio atômico em cada um dos seguintes pares: (a) cobalto e manganês; (b) cobre e zinco; (c) prata e ouro; (d) crômio e molibdênio.

16.5 Identifique o elemento que tem o maior primeiro potencial de ionização em cada um dos seguintes pares: (a) escândio e titânio; (b) níquel e cobre; (c) ferro e zinco; (d) ferro e rutênio; (e) rutênio e ósmio.

16.6 Identifique o elemento que tem o maior primeiro potencial de ionização em cada um dos seguintes pares: (a) ferro e cobalto; (b) manganês e ferro; (c) vanádio e crômio; (d) cobre e prata; (e) prata e ouro.

16.7 Explique por que a densidade do mercúrio ($13{,}55\ g \cdot cm^{-3}$) é significativamente maior do que a do cádmio ($8{,}65\ g \cdot cm^{-3}$), mas a densidade do cádmio é só um pouco maior do que a do zinco ($7{,}14\ g \cdot cm^{-3}$).

16.8 Explique por que a densidade do vanádio ($6{,}11\ g \cdot cm^{-3}$) é significativamente menor do que a do crômio ($7{,}19\ g \cdot cm^{-3}$). O vanádio e o crômio cristalizam em uma rede cúbica de corpo centrado.

16.9 (a) Descreva a tendência da estabilidade dos estados de oxidação, de cima para baixo em um grupo do bloco *d* (por exemplo, do crômio ao molibdênio e depois o tungstênio). (b) Como essa tendência se compara com a tendência das estabilidades dos estados de oxidação observada nos elementos do bloco *p*, de cima para baixo em um grupo?

16.10 Que oxoânion, MnO_4^- ou ReO_4^-, espera-se que seja o agente oxidante mais forte? Explique sua escolha.

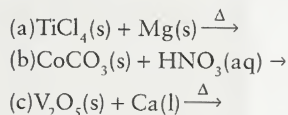
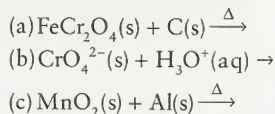
16.11 Qual dos elementos, vanádio, crômio ou manganês, forma mais facilmente um óxido com fórmula MO_3? Explique sua resposta.

16.12 Qual dos elementos, zircônio, crômio ou ferro, forma mais facilmente um cloreto com fórmula MCl_4? Explique sua resposta.

Exame de Alguns Elementos

16.13 Prediga os produtos principais de cada uma das seguintes reações e balanceie as reações simplificadas:

(a) $TiCl_4(s) + Mg(s) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $CoCO_3(s) + HNO_3(aq) \rightarrow$
(c) $V_2O_5(s) + Ca(l) \xrightarrow{\Delta}$

16.14 Prediga os produtos principais de cada uma das seguintes reações e balanceie as reações simplificadas:

(a) $FeCr_2O_4(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $CrO_4^{2-}(s) + H_3O^+(aq) \rightarrow$
(c) $MnO_2(s) + Al(s) \xrightarrow{\Delta}$

16.15 Dê os nomes sistemáticos e as fórmulas químicas dos principais componentes de (a) rutilo; (b) hematita; (c) pirolusita.

16.16 Dê os nomes sistemáticos e as fórmulas químicas dos principais componentes de (a) magnetita; (b) pirita; (c) ilmenita; (d) cromita.

16.17 Use o Apêndice 2B para predizer os produtos da reação de 1 M HCl(aq) com cada um dos seguintes metais: (a) vanádio; (b) mercúrio; (c) cobalto.

16.18 Use o Apêndice 2B para predizer os produtos das seguintes reações: (a) níquel com 1 M HCl(aq); (b) titânio com 1 M HCl(aq); (c) platina com 1 M $KMnO_4$(aq) em 1 M HCl(aq).

16.19 Escreva a equação química que descreve cada um dos seguintes processos: (a) V_2O_5 sólido reage com ácido para formar o íon VO_2^+; (b) V_2O_5 sólido reage com base para formar o íon VO_4^{3-}.

16.20 Escreva a equação química que descreve cada um dos seguintes processos: (a) a produção de crômio pela reação termita; (b) a corrosão do metal cobre pelo dióxido de carbono em ar úmido; (c) a purificação do níquel com o uso de monóxido de carbono.

16.21 Use as configurações eletrônicas para explicar por que o ouro e a prata são menos reativos do que o cobre.

16.22 Use as configurações eletrônicas para sugerir uma razão por que os compostos de ferro(III) são facilmente preparados a partir do ferro(II), mas a conversão do níquel(II) e cobalto(II) a níquel(III) e cobalto(III) são muito mais difíceis.

16.23 (a) Explique por que a dissolução de um sal de cromo(III) produz uma solução ácida. (b) Explique por que a adição lenta de íons hidróxido a uma solução que contém íons cromo(III) produz inicialmente um precipitado gelatinoso que a seguir se dissolve com adição de mais íons hidróxido. Escreva as equações químicas que descrevem esses aspectos do comportamento dos íons cromo(III).

16.24 Esquematize o processo, usando equações químicas, se possível, pelo qual o cobre é extraído e purificado da calcopirita pelo processo pirometalúrgico.

Compostos de Coordenação

16.25 Nomeie os seguintes íons complexos e determine o número de oxidação do metal: (a) $[Fe(CN)_6]^{4-}$; (b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; (c) $[Co(CN)_5(H_2O)]^{2-}$; (d) $[Co(SO_4)(NH_3)_5]$+.

16.26 Nomeie os seguintes íons complexos e determine o número de oxidação do metal: (a) $[Fe(CN)_6]^{3-}$; (b) $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$; (c) $[CoCl(NH_3)_4(H_2O)]^{2+}$; (d) $[Ir(en)_3)]^{3+}$.

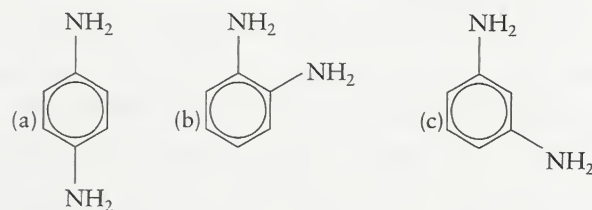
16.27 Use as informações da Tabela 16.4 para escrever as fórmulas de cada um dos seguintes complexos de coordenação: (a) hexacianocromato(III) de potássio; (b) cloreto de pentaaminassulfatocobalto(III); (c) brometo de tetraaminadiaquacobalto(III); (d)bis(oxalato)diaquaferrato(III) de sódio.

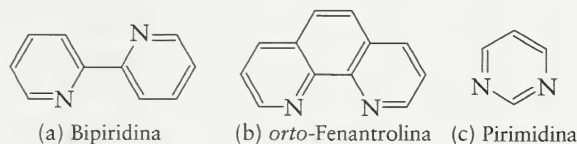
16.28 Use as informações da Tabela 16.4 para escrever as fórmulas de cada um dos seguintes complexos de coordenação: (a) cloreto de triaminaaquadi-hidroxocrômio(III); (b) tetracloroplatinato(II) de potássio; (c) sulfato de tetraaquadicloroníquel(IV); (d) tris(oxalato)rodato(III) de potássio; (e) cloro-hidroxobis(oxalato)rodato(III) octa-hidrato.

16.29 Quais dos seguintes ligantes podem ser polidentados? Se o ligante puder ser polidentado, dê o número máximo de posições dele que podem ser usadas simultaneamente na ligação com um único centro metálico. (a) $HN(CH_2CH_2NH_2)_2$; (b) CO_3^{2-}; (c) H_2O; (d) oxalato.

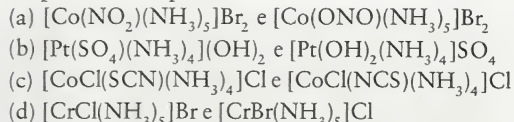
16.30 Quais dos seguintes ligantes podem ser polidentados? Se o ligante puder ser polidentado, dê o número máximo de posições do ligante que podem ser usadas simultaneamente na ligação com um único centro metálico. (a) íon cloreto; (b) íon cianeto; (c) íon etilenodiaminatetraacetato; (d) $N(CH_2CH_2NH_2)_3$.

16.31 Quais dos seguintes isômeros do diamino-benzeno podem formar complexos quelantes? Explique.

(a) [benzeno com NH_2 em posições 1,4] (b) [benzeno com NH_2 em posições 1,2] (c) [benzeno com NH_2 em posições 1,3]

16.32 Quais dos seguintes ligantes você espera que formem complexos quelantes?

(a) Bipiridina (b) *orto*-Fenantrolina (c) Pirimidina

16.33 Com a ajuda da Tabela 16.4, determine o número de coordenação do íon de metal dos seguintes complexos: (a) $[NiCl_4]^{2-}$; (b) $[Ag(NH_3)_2]^+$; (c) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$; (d) $[Cr(edta)]^-$.

16.34 Com a ajuda da Tabela 16.4, determine o número de coordenação do íon de metal dos seguintes complexos: (a) $[Ir(en)_3)]^{3+}$; (b) $[Fe(ox)_3)]^{3-}$ (o ligante oxalato é bidentado); (c) $[PtCl_2(NH_3)_2]$; (d) $Fe(CO)_5$.

16.35 Determine o tipo de isomeria estrutural que existe nos seguintes pares de compostos:
(a) $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Br_2$ e $[Co(ONO)(NH_3)_5]Br_2$
(b) $[Pt(SO_4)(NH_3)_4](OH)_2$ e $[Pt(OH)_2(NH_3)_4]SO_4$
(c) $[CoCl(SCN)(NH_3)_4]Cl$ e $[CoCl(NCS)(NH_3)_4]Cl$
(d) $[CrCl(NH_3)_5]Br$ e $[CrBr(NH_3)_5]Cl$

16.36 Determine o tipo de isomeria estrutural que existe nos seguintes pares de compostos:
(a) $[Cr(en)_3][Co(ox)_3]$ e $[Co(en)_3][Cr(ox)_3]$
(b) $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$ e $[CoCl(NH_3)_4(H_2O)]Cl_2$
(c) $[Co(CN)_5(NCS)]^{3-}$ e $[Co(CN)_5(SCN)]^{3-}$
(d) $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$ e $[PtCl_2(NH_3)_4][PtCl_4]$

16.37 Quais dos seguintes compostos de coordenação podem ter isômeros cis e trans? Se a isomeria existe, desenhe as duas estruturas e dê o nome dos compostos. (a) $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$; (b) $[CoCl(NH_3)_5]Br$; (c) $[PtCl_2(NH_3)_2]$, um complexo quadrado-planar.

16.38 Quais dos seguintes compostos de coordenação podem ter isômeros cis e trans? Se a isomeria existe, desenhe as duas estruturas e dê o nome dos compostos. (a) $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$; (b) $[RuBr_2(NH_3)_4]^+$; (c) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$.

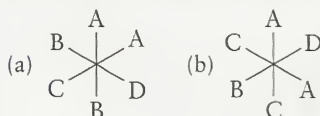
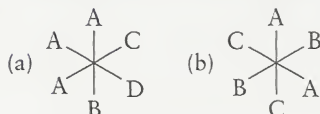
16.39 (a) Desenhe a estrutura do íon cis-diamina-cis-diaqua-cis-diclorocrômio(III) e comente a sua isomeria. (b) Esse composto é opticamente ativo?

16.40 (a) Desenhe os isômeros geométricos de $[Cr(ox)_2(H_2O)_2]^-$ (b) Algum desses isômeros é opticamente ativo? Quais deles?

16.41 Algum dos seguintes complexos é quiral? Se ambos forem quirais, será que eles formam um par enantiomérico?

(a) A (topo), B, A, C, D, B (base) (b) A (topo), C, D, B, A, C (base)

16.42 Algum dos seguintes complexos é quiral? Se ambos forem quirais, será que eles formam um par enantiomérico?

(a) A (topo), A, C, A, D, B (base) (b) A (topo), C, B, B, A, C (base)

Estrutura Eletrônica dos Complexos

16.43 Determine o número de elétrons de valência presentes em cada um dos seguintes íons de metal: (a) Ti^{3+}; (b) Fe^{2+}; (c) Mn^{2+}; (d) Cr^{3+}; (e) Os^{2+}; (f) Pd^{4+}.

16.44 Determine o número de elétrons de valência presentes em cada um dos seguintes íons de metal: (a) V^{2+}; (b) Ru^{2+}; (c) Rh^{3+}; (d) Cu^{2+}; (e) Os^{4+}; (f) Co^{3+}.

16.45 Determine o número de elétrons de valência presentes em cada um dos seguintes íons de metal: (a) Ti^{2+}; (b) Tc^{2+}; (c) Ir^+; (d) Ag^+; (e) Y^{3+}; (f) Zn^{2+}.

16.46 Determine o número de elétrons de valência presentes em cada um dos seguintes íons de metal: (a) Nb^{3+}; (b) Mo^{3+}; (c) Rh^+; (d) Ni^{2+}; (e) Re^{4+}; (f) Au^{3+}.

16.47 Desenhe um diagrama de níveis de energia de orbitais (como os das Figuras 16.29 e 16.31) mostrando a configuração dos elétrons *d* sobre o íon de metal nos seguintes complexos: (a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; (b) $[NiCl_4]^{2-}$ (tetraédrico); (c) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; (d) $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Prediga o número de elétrons desemparelhados de cada complexo.

16.48 Desenhe um diagrama de níveis de energia de orbitais (como os das Figuras 16.29 e 16.31) mostrando a configuração dos elétrons *d* sobre o íon de metal nos seguintes complexos: (a) $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$; (b) $[CoCl_4]^{2-}$ (tetraédrico) (c) $[Co(CN)_6]^{3-}$; (d) $[CoF_6]^{3-}$. Prediga o número de elétrons desemparelhados de cada complexo.

16.49 Os complexos (a) $[Co(en)_3]^{3+}$ e (b) $[Mn(CN)_6]^{3-}$ têm configuração eletrônica de spin baixo. Quantos elétrons desemparelhados existem em cada um dos complexos?

16.50 Os complexos (a) $[FeF_6]^{3-}$ e (b) $[Co(ox)_3]^{4-}$ têm configuração eletrônica de spin alto. Quantos elétrons desemparelhados existem em cada um dos complexos?

16.51 Explique a diferença entre um ligante de campo fraco e um ligante de campo forte. Que medidas experimentais podem ser usadas para classificá-los?

16.52 Descreva as mudanças que podem ocorrer nas propriedades dos compostos quando ligantes de campo fraco são substituídos por ligantes de campo forte.

16.53 Dos dois complexos (a) $[CoF_6]^{3-}$ e (b) $[Co(en)_3]^{3+}$, um é amarelo e o outro é azul. Identifique o complexo pela cor e explique sua escolha.

16.54 Quais dos dois complexos $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ou $[CoCl_6]^{3-}$ absorve em comprimento de onda maior?

16.55 O $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ tem um desdobramento de campo ligante de 209 $kJ.mol^{-1}$ e forma uma solução púrpura. Qual é o comprimento de onda e a cor da luz absorvida?

16.56 Em uma solução em água, o solvente compete efetivamente com os íons brometo pela coordenação com os íons Cu^{2+}. O íon hexaaquacobre(II) é a espécie predominante em solução. Entretanto, na presença de grande quantidade de íons brometo, a solução torna-se violeta-escuro. Essa cor violeta é devida à presença de íons tetrabromocuprato(II), que são tetraédricos. Esse processo é reversível e, assim, a solução torna-se novamente azul ao ser diluída com água. (a) Escreva as fórmulas dos dois complexos do íon cobre(II) que se formam. (b) A mudança de cor de azul para violeta por diluição era esperada? Explique seu raciocínio.

16.57 Aponte uma razão pela qual os íons $Zn^{2+}(aq)$ são incolores. Você esperaria que os compostos de zinco fossem paramagnéticos? Explique seu raciocínio.

16.58 Sugira uma razão pela qual os compostos de cobre(II) são usualmente coloridos e os compostos de cobre(I) são incolores. Que números de oxidação dariam compostos paramagnéticos?

16.59 Estime o desdobramento do campo ligante para (a) $[CrCl_6]^{3-}$ ($\lambda_{máx}$ = 740 nm), (b) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ($\lambda_{máx}$ = 460 nm), e (c) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ($\lambda_{máx}$ = 575 nm), em que $\lambda_{máx}$ é o comprimento de onda da luz mais intensamente absorvida. Arranje os ligantes em ordem crescente de força de campo ligante.

16.60 Estime o desdobramento do campo ligante para (a) $[Co(CN)_6]^{3-}$ ($\lambda_{máx}$ = 295 nm), (b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ($\lambda_{máx}$ = 435 nm), e (c) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ ($\lambda_{máx}$ = 540 nm), em que $\lambda_{máx}$ é o comprimento de onda da luz mais intensamente absorvida. Arranje os ligantes em ordem crescente de força de campo ligante.

16.61 Que orbitais *d* são usados para formar as ligações σ entre os íons de metal octaédricos e os ligantes?

16.62 Que orbitais *d* são usados para formar as ligações π entre os íons de metal octaédricos e os ligantes?

16.63 Os ligantes que podem interagir com um metal central com formação de ligações π são comumente chamados de ácidos π e bases π. A definição de ácidos π e bases π é semelhante à da acidez de Lewis. Um ácido π é um ligante que pode aceitar elétrons usando orbitais do tipo π e uma base π doa elétrons usando orbitais do tipo π. Com base nessas definições, classifique os seguintes ligantes como ácidos π ou bases π, ou nenhum deles: (a) CN^-; (b) Cl^-; (c) H_2O; (d) en. (e) Coloque-os em ordem crescente de desdobramento do campo ligante.

16.64 Classifique os seguintes ligantes como ácidos π ou bases π, ou nenhum deles (veja o Exercício 16.63): (a) NH_3; (b) ox; (c) F^-; (d) CO. (e) Coloque-os em ordem crescente de desdobramento do campo ligante.

16.65 A melhor descrição dos orbitais t_{2g} no $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não-ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.66 A melhor descrição dos orbitais t_{2g} no $[Fe(CN)_6]^{3-}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não-ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.67 A melhor descrição dos orbitais e_g no $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não-ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.68 A melhor descrição dos orbitais t_{2g} no $[CoF_6]^{3-}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não-ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.69 Usando os conceitos da teoria do campo ligante, explique por que a água é um ligante de campo mais fraco do que a amônia.

16.70 Use os conceitos da teoria do campo ligante para explicar por que a etilenodiamina é um ligante de campo mais fraco do que CO.

Impacto nos Materiais

16.71 (a) Qual é o agente redutor usado na produção de ferro a partir do seu minério? (b) Escreva as equações químicas para a produção de ferro em um forno. (c) Qual é a maior impureza no produto dos fornos?

16.72 (a) Qual é o propósito da adição de calcário nos fornos? (b) Escreva as equações químicas que mostram as reações da cal em fornos.

16.73 Como são removidas as impurezas presentes no ferro gusa para melhorar a qualidade do aço?

16.74 Que metal geralmente é adicionado ao aço para torná-lo resistente à corrosão?

16.75 Que metais são os componentes primários do bronze? (Se necessário, use a Tabela 5.5.)

16.76 Que metais são os componentes primários do latão? (Se necessário, use a Tabela 5.5.)

16.77 Como as ligas diferem dos metais puros dos quais são feitas?

16.78 Qual é o estado de oxidação do ferro em uma ferrita de terra rara?

16.79 A suscetibilidade magnética, χ (chi), é uma indicação do número de elétrons desemparelhados de um composto. Ela varia com a temperatura, T. Um gráfico da suscetibilidade magnética em função da temperatura para um material ferromagnético típico é mostrado abaixo. A temperatura, T_c, é conhecida como temperatura Curie. Em um lado da temperatura Curie, o composto é um material paramagnético simples e no outro lado, a substância é ferromagnética. Use o gráfico para determinar se este composto é ferromagnético acima ou abaixo da temperatura Curie. Explique seu raciocínio.

Suscetibilidade, χ

T_C

Temperatura, T

16.80 Descreva as diferenças entre diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferroparamagnetismo.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

16.81 Escreva as equações químicas que descrevem os seguintes processos: (a) a redução da hematita em fornos; (b) a redução do tetracloreto de titânio a titânio metálico; (c) a remoção da sílica, SiO_2, do minério de ferro.

16.82 Quando 5,25 g de $[Ni(H_2O)_x]Cl_2$ são aquecidos, obtém-se 2,387 g de água e 1,57 g de gás cloro. Quantas moléculas de água estão presentes na fórmula do complexo?

16.83 $Cr(OH)_3$ é muito pouco solúvel em água e, por isso, é necessário usar métodos eletroquímicos para determinar K_{ps}. Sabendo que a redução de $Cr(OH)_3$ a Cr(s) e íon hidróxido tem potencial padrão de redução igual a −1,34 V, calcule o produto de solubilidade de $Cr(OH)_3$.

16.84 O íon complexo $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ forma-se em uma solução 0,75 M NH_3(aq) e 0,10 M Ni^{2+}(aq). Se a constante de formação de $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ é $1{,}0 \times 10^9$, quais são as concentrações de equilíbrio?

16.85 (a) Desenhe todos os isômeros possíveis do complexo quadrado-planar $[PtBrCl(NH_3)_2]$ e nomeie cada isômero. (b) Como a existência desses isômeros podem ser usadas para mostrar que o complexo é quadrado-planar e não tetraédrico?

16.86 Desenhe as estruturas dos isômeros de $[CrClBrI(NH_3)_3]$. Quais dos isômeros são quirais?

16.87 Sugira um teste químico para distinguir entre (a) $[Ni(SO_4)(en)_2]Cl_2$ e $[NiCl_2(en)_2]SO_4$; (b) $[NiI_2(en)_2]Cl_2$ e $[NiCl_2(en)_2]I_2$.

16.88 Complexos trigonais bipirâmidais em que o íon metálico é rodeado por cinco ligantes são mais raros do que os complexos octaédricos ou tetraédricos, mas muitos são conhecidos. Será que compostos trigonais bipirâmidais de fórmula MX_3Y_2 teriam isomeria? Caso sim, que tipos de isomeria são possíveis?

16.89 (a) esquematize os diagramas de energia dos orbitais de $[MnCl_6]^{4-}$ e $[Mn(CN)_6]^{4-}$. (b) Quantos elétrons desemparelhados estão presentes em cada complexo? (c) Que complexo absorve a radiação eletromagnética incidente em maior comprimento de onda? Explique seu raciocínio.

16.90 Que tipo de ligantes são, em geral, ligantes ácidos π (veja o Exercício 16.63): os de campo forte ou os de campo fraco? (b) Que tipo de ligantes são, em geral, ligantes bases π: os de campo forte ou os de campo fraco?

16.91 Explique por que o íon de spin alto Mn^{2+} só forma complexos pouco coloridos.

16.92 O íon hidreto, H^-, pode atuar como um ligante dos metais do bloco *d*. Compare as diferenças esperadas nas ligações do H^- e dos íons halogeneto com íons metálicos.

16.93 A hemoglobina contém um grupo heme por subunidade. O grupo heme é um complexo de Fe^{2+} que se coordena com os quatro átomos N de um ligante porfirina, em arranjo quadrado-planar, e a um átomo N de um resíduo histidina da subunidade peptídica. Existe ainda um sítio aberto no íon Fe^{2+} ao qual pode se ligar um átomo de oxigênio. Desenhe a estrutura do grupo heme com o sexto sítio não-coordenado. (Veja o Quadro 16.1 e a Seção 19.13.)

16.94 O íon Fe^{2+} de um grupo heme tem coordenação octaédrica, com uma posição vazia e disponível para ligação com o oxigênio. Outros compostos podem se ligar ao átomo de ferro, deslocando o oxigênio. Identifique quais das seguintes espécies não podem se ligar a um grupo heme e explique seu raciocínio: (a) CO; (b) Cl^-; (c) BF_3; (d) NO_2^-. (Veja o Quadro 16.1.)

16.95 Antes de as estruturas dos complexos octaédricos terem sido determinadas, foram usados muitos argumentos para explicar

o fato dos metais de transição poderem se ligar a um número maior de ligantes do que o esperado pelas suas cargas. Por exemplo, Co^{3+} pode ligar-se a seis ligantes, não somente a três. Uma teoria antiga tentava explicar esse comportamento postulando que somente três ligantes se uniriam ao íon de metal de carga +3 e os demais se ligariam a esses ligantes, formando cadeias de ligantes. Assim, o composto $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, que agora sabemos ter estrutura octaédrica, poderia ser descrito como $Co(NH_3—NH_3—Cl)_3$. Mostre como a teoria das cadeias não é consistente com pelo menos duas propriedades dos compostos de coordenação.

16.96 Sugira que forma teria o diagrama de energia de orbitais de um complexo quadrado-planar e discuta como aplicar o princípio da construção. *Sugestão*: O orbital d_{z^2} tem maior densidade eletrônica no plano xy do que os orbitais d_{zx} e d_{yz}, mas menor do que o orbital d_{xy}.

16.97 Será que existe correlação entre a energia do campo ligante dos íons halogeneto, F^-, Cl^-, Br^- e I^- e a eletronegatividade dos halogênios? Caso sim, essa correlação pode ser explicada pela teoria do campo ligante?

16.98 A medida da rotação óptica é usada para determinar a pureza de soluções de um determinado enantiômero na indústria farmacêutica. Freqüentemente um dos enantiômeros de um composto é ativo, do ponto de vista médico, mas a molécula imagem no espelho do composto é inativa ou até mesmo tóxica. Um complexo A tem rotação óptica de 48,0 graus·$(mol·L^{-1})^{-1}·cm^{-1}$quando puro. As unidades mostram que a rotação depende da concentração da amostra e do caminho óptico dentro da célula na qual a medida é feita. Um estudante prepara A e separa os enantiômeros, usando uma técnica de cristalização seletiva. Após a dissolução de A, a amostra tem uma rotação medida de 46,5 graus·$(mol·L^{-1})^{-1}·cm^{-1}$. Se a amostra contém somente A e sua imagem no espelho, A*, calcule a percentagem de A na amostra.

16.99 A teoria do campo ligante prediz que tipos diferentes de íons de metais podem formar complexos mais estáveis com certos tipos de ligantes. Baseado no seu entendimento da teoria do campo ligante, prediga que tipos de ligantes (de campo forte ou de campo fraco) formariam os complexos mais estáveis com os primeiros metais de transição em seus estados de oxidação mais altos. Da mesma forma, prediga os tipos de ligantes que formariam os complexos mais estáveis com os últimos metais de transição (aqueles colocados à direita do bloco *d*) em seus menores estados de oxidação. Explique o raciocínio usado em suas escolhas.

16.100 Explique o mais completamente possível, com diagramas da estrutura dos íons hidratados, as mudanças que ocorrem quando (a) sulfato de cobre anidro é umedecido; (b) é dissolvido em água; e (c) um excesso de amônia em água é adicionado à solução resultante.

Media Link

16.101 Zircônia é um mineral muito duro que tem sido usado como pedra preciosa sintética. (a) Analise a célula unitária, que pode ser obtida no *site* deste livro, e determine a fórmula empírica da zircônia. (b) Qual é o tipo de célula unitária? (c) Qual é o número de coordenação do átomo de zircônio? (d) Qual é o número de coordenação e a geometria de coordenação dos átomos de oxigênio? (e) A estrutura da zircônia pode ser comparada com a do diamante. Em que essas duas estruturas são semelhantes e em que elas são diferentes?

Media Link

16.102 Analise a célula unitária da hematita, que pode ser obtida no *site* deste livro. (a) Quais são os números de coordenação dos átomos de ferro e oxigênio na hematita? (b) Quais são as geometrias de coordenação dos átomos de ferro e oxigênio? (c) Quantos átomos de ferro e de oxigênio existem na célula unitária? (d) Que tipo de célula unitária a magnetita adota? (e) Calcule a densidade da magnetita. As dimensões da célula unitária podem ser obtidas no arquivo. pdb com o programa de modelagem molecular adequado.

Media Link

16.103 A *cis*-platina é uma droga usada contra o câncer, cuja estrutura pode ser encontrada no Sítio Eletrônico deste livro. (a) Qual é a fórmula e o nome sistemático do composto *cis*-platina? (b) Desenhe todos os isômeros possíveis do composto? Marque os isômeros opticamente ativos. (c) Qual é a geometria de coordenação do átomo de platina?

Media Link

16.104 O *site* deste livro contém um modelo molecular de um complexo de irído de fórmula $IrCl(CO)_2\{P(C_6H_5)_3\}_2$. (a) Examine essa estrutura e determine a geometria de coordenação do átomo de irídio. (b) Qual é o número de oxidação do átomo de irídio? (c) A existência de isômeros desse composto é possível?Em caso positivo, marque os isômeros ópticos.

16.105 Dois químicos prepararam um complexo e determinaram sua fórmula, que escreveram como sendo $[CrNH_3Cl_3]·2H_2O$. Entretanto, quando eles dissolveram 2,11 g do composto em água e adicionaram excesso de nitrato de prata, ocorreu a precipitação de 2,87 g de AgCl. Eles perceberam que a fórmula estava incorreta. Escreva a fórmula correta do composto e desenhe sua estrutura, incluindo todos os possíveis isômeros.

16.106 Use as informações do Apêndice 2B para determinar a constante de equilíbrio da disproporcionação dos íons mercúrio(I) em solução em água, em 25°C, ao metal mercúrio e íons mercúrio(II).

16.107 Desenhe os iômeros do complexo de ródio quadrado-planar $[Rh(NH_3)_2(CN)_2]^+$. Qual é a configuração eletrônica do ródio nesse complexo?

Química Nuclear

17

Quais São as Idéias Importantes? Mudanças no núcleo dos átomos podem levar à transformação dos átomos em outro elemento, à ejeção de partículas e à liberação de energia, à medida que os componentes do núcleo se acomodam em arranjos mais favoráveis.

Por Que Precisamos Estudar este Assunto? A química nuclear é fundamental para o desenvolvimento da energia nuclear. A química proporciona as técnicas de purificação e recirculação dos combustíveis nucleares e de remoção de resíduos radioativos perigosos. A química nuclear é utilizada em Medicina no tratamento do câncer e na produção de imagens dos órgãos internos de corpos vivos. Ela é usada em Química na investigação dos mecanismos das reações e em Arqueologia na datação de objetos antigos. A química nuclear é também usada nas estratégias militares de alguns países.

O Que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Os processos nucleares podem ser entendidos em termos da estrutura atômica (Seção B e Capítulo 1) e das variações de energia (Capítulo 6). A seção sobre as velocidades de decaimento radioativo utiliza conceitos da cinética química (particularmente as Seções 13.4 e 13.5).

Até aqui, consideramos o núcleo atômico como imutável nas reações químicas e concentramos nossos esforços nas mudanças que sofrem os elétrons. O núcleo, porém, também pode se modificar e a **química nuclear** explora as conseqüências químicas dessas alterações. Um tipo de modificação é a **fissão nuclear**, isto é, a fragmentação de núcleos maiores em núcleos menores. Embora a fissão seja uma fonte de energia, a conseqüente produção de resíduos radioativos é seriamente perigosa para a vida. Outro tipo de modificação é a **fusão nuclear**, a junção de núcleos menores para formar núcleos maiores. A fusão também é uma fonte de energia, mas a técnica é tecnologicamente complexa e, portanto, de desenvolvimento muito caro. Os processos nucleares são críticos para o futuro da humanidade, porque podem ser a resposta a um de nossos maiores desafios – o desenvolvimento de fontes adequadas de suprimento de energia. Os temas envolvidos e a contribuição da Química para sua solução são o objeto deste capítulo.

Este capítulo tem três temas principais. Primeiramente, veremos os padrões de estabilidade nuclear e como os núcleos instáveis mudam espontaneamente. As mudanças de composição dos núcleos são a fonte de todos os elementos, exceto o hidrogênio; logo, estaremos discutindo também a origem dos elementos. Em seguida, veremos as conseqüências das mudanças que ocorrem nos núcleos; em particular, os usos da radiação nuclear em Química. Por fim, veremos a energia nuclear e como a Química é utilizada para resolver problemas associados com seu uso.

DECAIMENTO NUCLEAR

Os núcleos atômicos são partículas extraordinárias. Elas contêm todos os prótons do átomo, comprimidos em um pequeno volume, apesar de suas cargas positivas (Fig. 17.1). Entretanto, a maior parte dos núcleos sobrevive indefinidamente apesar das imensas forças repulsivas que existem entre os prótons que eles contêm. Em alguns núcleos, entretanto, a repulsão que os prótons exercem uns sobre os outros supera a força que mantém os núcleos unidos. Ocorre, então, a ejeção de fragmentos dos núcleos, um processo chamado decaimento.

Nêutron (n)
Próton (p)

FIGURA 17.1 Um núcleo pode ser descrito como uma coleção de prótons fortemente ligados (em rosa) e nêutrons (em cinza). O diâmetro de um núcleo é de cerca de 10 fm (1 fm = 10^{-15} m).

17.1 Evidências do Decaimento Nuclear Espontâneo

Em 1896, o cientista francês Henri Becquerel guardou uma amostra de óxido de urânio em uma gaveta que continha algumas placas fotográficas (Fig. 17.2). Ele ficou surpreso ao ver que o composto de urânio havia escurecido as placas, apesar de elas terem sido cobertas com um

FIGURA 17.2 Henri Becquerel descobriu a radioatividade quando observou que uma placa fotográfica não-exposta, guardada nas proximidades de uma amostra de óxido de urânio, tinha escurecido. Esta fotografia mostra uma das placas originais anotada com seu registro do fato.

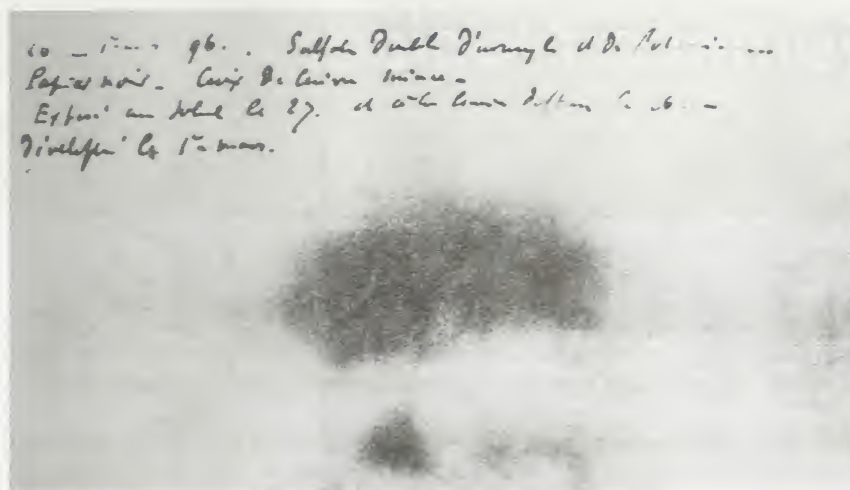



FIGURA 17.3 Marie Sklodowska Curie (1867 –1934)

α γ β

FIGURA 17.4 Efeitos de um campo elétrico sobre a radiação nuclear. O direção do desvio identifica os raios α como tendo carga positiva, os raios β como tendo carga negativa e os raios γ como não tendo carga.

material opaco. Becquerel percebeu que o composto de urânio deveria estar emitindo algum tipo de radiação. Marie Sklodowska Curie (Fig. 17.3), uma jovem estudante polonesa que preparava seu doutorado, mostrou que a radiação, que ela chamou de **radioatividade**, era emitida pelo urânio, independentemente do composto em que ele estava. Ela concluiu que os átomos de urânio eram a fonte da radiação. Juntamente com seu marido, Pierre, ela continuou a trabalhar e mostrou que o tório, o rádio e o polônio também eram radioativos.

A origem dos raios foi inicialmente um mistério, porque a existência dos núcleos atômicos era desconhecida até aquele momento. Porém, em 1898, Ernest Rutherford deu o primeiro passo para a descoberta de sua origem, quando identificou três diferentes tipos de radioatividade ao observar do efeito de campos elétricos sobre as emissões radioativas (Fig. 17.4). Rutherford chamou esses três tipos de radiação de alfa (α), beta (β) e gama (γ).

Quando Rutherford fez passar a radiação entre dois eletrodos carregados eletricamente, ele observou que um dos tipos de radiação era atraído para o eletrodo com carga negativa. Ele propôs que aquele tipo de radiação envolvia partículas com carga positiva, que ele chamou de **partículas α**. A partir da carga e da massa das partículas, ele pode identificá-las como sendo átomos de hélio que tinham perdido seus dois elétrons. Assim que ele identificou o núcleo atômico (em 1908, Seção B), Rutherford percebeu que a partícula α deveria ser o núcleo do hélio, He^{2+}. Uma partícula α é representada por ${}^{4}_{2}\alpha$, ou, simplesmente, α. Podemos imaginá-la como sendo formada por dois prótons e dois neutrons fortemente ligados (Fig. 17.5).

Rutherford mostrou que um segundo tipo de radiação era atraído pelo eletrodo com carga positiva e propôs que aquele tipo de radiação era formado por um feixe de partículas com carga negativa. Através da medida da carga e da massa dessas partículas, ele mostrou que elas eram elétrons. Os elétrons de alta velocidade emitidos pelos núcleos foram chamados de **partículas β** e representados por β^-. Como a partícula β não tem prótons ou neutrons, seu número de massa é zero e ela pode ser escrita como ${}^{0}_{-1}e$.

O terceiro tipo comum de radiação que Rutherford identificou, a **radiação γ**, não era afetada pelo campo elétrico. Como a luz, a radiação γ é radiação eletromagnética, mas de freqüência muito mais alta – maior do que 10^{20} Hz, correspondendo a comprimentos de onda menores do que 1 pm. Ela pode ser considerada um feixe de fótons de energia muito alta, com cada fóton sendo emitido por um núcleo que descarrega o excesso de energia. A freqüência, ν, dos raios γ é dada pela relação $\nu = \Delta E/h$ (veja a Seção 1.2), em que ΔE é a energia perdida pelo núcleo. A freqüência é muito alta porque a diferença de energia entre os estados nucleares excita-

FIGURA 17.5 Uma partícula α tem duas cargas positivas e número de massa igual a 4. Ela é formada por dois prótons e dois nêutrons, o mesmo que o núcleo de um átomo de hélio-4.

FIGURA 17.6 Depois que o núcleo decai, os núcleons que permanecem no núcleo podem estar em um estado de alta energia, como se pode ver no arranjo expandido da parte superior da ilustração. Quando os núcleons se ajustam em um arranjo de energia mais baixa (abaixo), o excesso de energia é liberado como um fóton de raio γ

Será que a composição do núcleo muda em conseqüência de um decaimento γ?

Arranjo de energia mais alta

γ

Arranjo de energia mais baixa

Animação Figura 17.6 Decaimento γ Media Link

do e fundamental é muito grande. As radiações α e β são freqüentemente acompanhadas pela radiação γ. O novo núcleo pode ser formado com seus núcleons em um arranjo de alta energia e um fóton de raios γ é emitido quando os núcleons decaem para um estado de energia mais baixa (Fig. 17.6).

Depois do trabalho de Rutherford, os cientistas identificaram outros tipos de radiação nuclear. Algumas são originadas por partículas que se movem rapidamente, como nêutrons ou prótons. Outras são **antipartículas**, partículas com massa igual à de uma partícula subatômica, mas com carga oposta. Por exemplo, o pósitron tem a mesma massa do elétron, mas tem carga positiva. Ele é representado por β^+ ou ${}^{0}_{+1}e$. Quando uma antipartícula encontra a partícula correspondente, elas são aniquiladas e se convertem completamente em energia. A Tabela 17.1 resume as propriedades das partículas comumente encontradas na radiação nuclear.

Os tipos mais comuns de radiação emitidas pelos núcleos radioativos são as partículas α (núcleos de átomos de hélio), as partículas β (elétrons rápidos ejetados pelos núcleos) e raios γ (radiação eletromagnética de alta energia).

17.2 Reações Nucleares

As descobertas de Becquerel, Curie e Rutherford e o desenvolvimento posterior do modelo nuclear do átomo, feito por Rutherford (Seção B), mostraram que a radioatividade é produzida pelo **decaimento nuclear**, a decomposição parcial de um núcleo. A mudança de composição de um núcleo é chamada de **reação nuclear**. Como vimos na Seção B, os núcleos são formados por prótons e nêutrons que são coletivamente chamados de *núcleons*. Um núcleo específico com número atômico e número de massa determinados é chamado de **nuclídeo**. Assim, ${}^{1}H$, ${}^{2}H$ e ${}^{16}O$ são três nuclídeos diferentes. Os dois primeiros são isótopos de um mesmo elemento. Os núcleos que modificam suas estruturas espontaneamente e emitem radiação são chamados de **radioativos**. Freqüentemente, o resultado é um nuclídeo diferente.

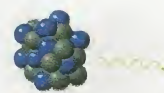
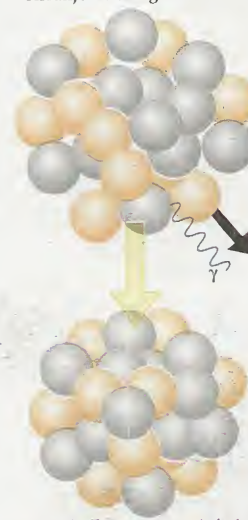
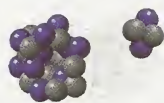



TABELA 17.1 Radiação Nuclear

Tipo	Grau de penetração	Velocidade*	Partícula†	Número de massa	Carga	Exemplo
α	não-penetrante, mas causa danos	10% de *c*	núcleo de hélio-4 ${}^{4}_{2}He^{2+}$, ${}^{4}_{2}\alpha$, α	4	+2	${}^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + \alpha$ (Fig. 17.7)
β	moderadamente penetrante	menos de 90% de *c*	elétron ${}^{0}_{-1}e$, β^-, β	0	−1	${}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{0}_{-1}e$ (Fig. 17.8)
captura de um elétron‡	—	—	elétron	0	−1	${}^{44}_{22}Ti + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{44}_{21}Sc$ (Fig. 17.9)
γ	muito penetrante, freqüentemente acompanha outra radiação	*c*	fóton	0	0	${}^{60}_{27}Co^{\S} \rightarrow {}^{60}_{27}Co + \gamma$ (Fig. 17.6)
β^+	moderadamente penetrante	menos de 90% de *c*	pósitron ${}^{0}_{+1}e$, β^-	0	+1	${}^{22}_{11}Na \rightarrow {}^{22}_{10}Ne + {}^{0}_{+1}e$ (Fig. 17.10)
p	penetração moderada ou baixa	10% de *c*	próton ${}^{1}_{1}H^+$, ${}^{1}_{1}p$, p	1	+1	${}^{53}_{27}Co \rightarrow {}^{52}_{26}Fe + {}^{1}_{1}p$
n	muito penetrante	menos de 10% de *c*	nêutron ${}^{1}_{0}n$, n	1	0	${}^{137}_{53}I \rightarrow {}^{136}_{53}I + {}^{1}_{0}n$

* *c* é a velocidade da luz.
† Vários símbolos alternativos são usados para as partículas. Freqüentemente é suficiente usar o mais simples (o da direita).
‡ A captura de um elétron não envolve radiação nuclear e foi incluída para completar o conjunto.
§ Um estado energeticamente excitado de um núcleo é em geral representado com um asterisco (*).

Será que os núcleons deixam o núcleo um de cada vez durante o decaimento α e depois se combinam, ou eles saem como uma partícula composta já formada?

Nêutron (n) Próton (p)

Z, A

Z – 2, A – 4

α

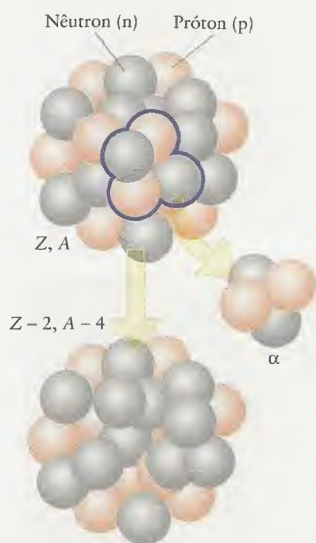
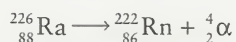



FIGURA 17.7 Quando um núcleo ejeta uma partícula α, o número atômico do átomo diminui 2 unidades e o número de massa diminui 4 unidades. Os núcleons ejetados do núcleo que está acima estão indicados pelo contorno azul.

Animação Figura 17.7 Decaimento α
Media Link

As reações nucleares diferem das reações químicas em alguns aspectos importantes. Primeiramente, isótopos diferentes de um mesmo elemento sofrem essencialmente as mesmas reações químicas, mas seus núcleos sofrem reações nucleares muito diferentes. Em segundo lugar, quando as partículas α ou β são emitidas pelo núcleo, forma-se um núcleo com número diferente de prótons. O produto, que é chamado de **núcleo filho** (Fig. 17.7), é, portanto, o núcleo de um átomo de um elemento diferente. Por exemplo, quando um núcleo de radônio-222 emite uma partícula α, forma-se um núcleo de polônio-218. Neste caso, ocorreu uma **transmutação nuclear**, isto é, a conversão de um elemento em outro. Outra diferença importante entre as reações nucleares e as reações químicas é que as variações de energia são muito maiores para as reações nucleares do que para as reações químicas. Por exemplo, a combustão de 1,0 g de metano produz cerca de 52 kJ de energia, na forma de calor. Em contrapartida, uma reação nuclear de 1,0 g de urânio-235 produz cerca de $8{,}2 \times 10^7$ kJ de energia, mais de um milhão de vezes superior.

Para predizer a identidade de um núcleo filho, observamos como o número atômico e o número de massa se modificam quando o núcleo pai emite uma partícula. Por exemplo, quando um núcleo de rádio-226, com $Z = 88$, sofre um decaimento α, ele emite uma partícula α, que tem carga nuclear +2 e número de massa 4. Como o número de massa total e a carga total se conservam em uma reação nuclear, o fragmento remanescente deve ser um núcleo com número atômico 86 (radônio) e número de massa 222; logo, o núcleo filho é o radônio-222:

$$^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\alpha$$

A expressão dessas mudanças é chamada de **equação nuclear**. Os exemplos seguintes mostram como usar as equações nucleares para identificar os núcleos filhos.

EXEMPLO 17.1 Predição do resultado dos decaimentos α e β

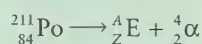
Que nuclídeo é produzido por (a) o decaimento α do polônio-211; (b) o decaimento β do sódio-24?

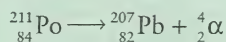
ESTRATÉGIA Escreva a equação nuclear para cada reação, representando o nuclídeo filho pela letra E, com número atômico *Z* e número de massa *A*. Encontre então os valores de *A* e *Z* sabendo que o número de massa e o número atômico se conservam em uma reação nuclear. (a) No decaimento α, dois prótons e dois nêutrons se perdem. Em conseqüência, o número de massa cai 4 unidades e, o número atômico, 2 unidades (veja a Fig. 17.7); (b) A perda de uma carga negativa quando um elétron é ejetado pelo núcleo (Fig. 17.8) pode ser interpretada como a conversão de um nêutron em um próton dentro do núcleo:

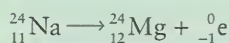
$$^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\text{p} + {}^{0}_{-1}\text{e} \quad \text{ou, mais simplesmente} \quad \text{n} \longrightarrow \text{p} + \beta$$

O núcleo filho fica com um próton a mais, mas perde um nêutron. Conseqüentemente, seu número atômico tem uma unidade a mais do que o núcleo pai, mas o número de massa não se modifica, porque o número total de núcleons do núcleo é o mesmo.

SOLUÇÃO (a) Escreva a equação nuclear da reação:

$$^{211}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\text{E} + {}^{4}_{2}\alpha$$

Como $211 = A + 4$, $A = 207$. Como $84 = Z + 2$, $Z = 82$. O elemento com $Z = 82$ é o chumbo, Pb; logo, o nuclídeo produzido é o chumbo-207. A equação nuclear do decaimento α é portanto:

$$^{211}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{207}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\alpha$$

(b) A equação nuclear é $^{24}_{11}\text{Na} \rightarrow {}^{A}_{Z}\text{E} + {}^{0}_{-1}\text{e}$. O número atômico aumentou de 1 unidade ($Z - 1 = 11$) e o número de massa permanece inalterado ($A = 24$). A equação nuclear é, portanto,

$$^{24}_{11}\text{Na} \longrightarrow {}^{24}_{12}\text{Mg} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

TESTE 17.1A Identifique o nuclídeo produzido por (a) o decaimento α do urânio-235; (b) o decaimento β do lítio-9.

[*Resposta*: (a) Tório-231; berílio-9]

TESTE 17.1B Identifique o nuclídeo produzido por (a) o decaimento α do tório-232; (b) o decaimento β do rádio-228.

Como será que muda a razão entre os nêutrons e prótons durante o decaimento β?

Nêutron (n) Próton (p)

Z, A

Z + 1, A

β

FIGURA 17.8 Quando um núcleo ejeta uma partícula β, o número atômico aumenta uma unidade e o número de massa permanece o mesmo. O nêutron que consideramos como a origem do elétron está indicado pelo contorno azul na parte superior do diagrama.

Media Link Animação Figura 17.8 Decaimento β

EXEMPLO 17.2 Predição do resultado da captura de um elétron e emissão de pósitron

Que nuclídeo se produz quando (a) cálcio-41 captura um elétron; (b) oxigênio-15 emite um pósitron?

ESTRATÉGIA (a) Na captura de um elétron, um núcleo captura um dos elétrons da vizinhança. Um próton se transforma em um nêutron e, apesar de não haver mudança de número de massa, o número atômico se reduz de uma unidade (Fig. 17.9). (b) Um pósitron tem massa pequena, igual à do elétron, porém tem carga positiva. A emissão de pósitron pode ser considerada a carga positiva liberada quando um próton se converte em um nêutron (o inverso do processo responsável pela geração de β^-). Como resultado, o número atômico decresce de uma unidade, mas não há mudança do número de massa (Fig. 17.10).

SOLUÇÃO (a) A reação nuclear é ${}^{41}_{20}\text{Ca} + {}^{0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{A}_{Z}\text{E}$. Portanto, $Z = 19$, $A = 41$, e o nuclídeo é ${}^{41}_{19}\text{K}$. A equação nuclear é:

$${}^{41}_{20}\text{Ca} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{41}_{19}\text{K}$$

(b) A equação nuclear é ${}^{15}_{8}\text{O} \rightarrow {}^{A}_{Z}\text{E} + {}^{0}_{+1}\text{e}$. A mudança que ocorre no núcleo é a mesma da captura de um elétron; logo, produz-se o nuclídeo ${}^{15}_{7}\text{N}$ e a equação torna-se:

$${}^{15}_{8}\text{O} \longrightarrow {}^{15}_{7}\text{N} + {}^{0}_{+1}\text{e}$$

TESTE 17.2A Identifique o nuclídeo produzido em (a) a captura de um elétron pelo berílio-7 e (b) a emissão de pósitron pelo sódio-22.

[*Resposta*: (a) ${}^{7}_{3}\text{Li}$; (b) ${}^{22}_{10}\text{Ne}$]

Elétron

Nêutron (n) Próton (p)

Z, A

Z – 1, A

FIGURA 17.9 Na captura de um elétron, um núcleo captura um elétron da vizinhança. O efeito é a conversão de um próton (marcado em vermelho) em um nêutron (marcado em azul). Como resultado, o número atômico diminui uma unidade mas o número de massa permanece o mesmo.

Nêutron (n) Próton (p)

Z, A

β^+

Z – 1, A

FIGURA17.10 Na emissão de pósitron (β^+), o núcleo ejeta um pósitron. O efeito é a conversão de um próton em um nêutron (marcado em azul). Como resultado, o número atômico diminui uma unidade, mas o número de massa permanece o mesmo.

TESTE 17.2B Identifique o nuclídeo produzido em (a) a captura de um elétron pelo ferro-55 e (b) a emissão de pósitron pelo carbono-11.

As reações nucleares podem levar à formação de diferentes elementos. A transmutação de um núcleo pode ser predita com base nos números atômicos e números de massa da equação nuclear do processo.

17.3 Padrões da Estabilidade Nuclear

Será que existem padrões de estabilidade e instabilidade dos núcleos? Sua existência permitiria a predição dos caminhos de decaimento nuclear. Uma pista é que os elementos de número atômico par são sempre mais abundantes do que os elementos vizinhos de números atômicos ímpares. Podemos constatar essa diferença na Figura 17.11, que mostra um gráfico da abundância cósmica dos elementos contra o número atômico. A mesma variação ocorre na Terra. Dos oito elementos existentes com 1%, ou mais, da massa da Terra, somente um, o alumínio, tem número atômico ímpar.

Os núcleos de número par de prótons e de nêutrons são mais estáveis do que os que têm alguma outra combinação. Inversamente, os núcleos de número ímpar de prótons e nêutrons são os menos estáveis (Fig. 17.12). Os núcleos têm maior probabilidade de serem estáveis quando eles são formados por certos números de qualquer tipo de núcleons. Estes números, 2, 8, 20, 50, 82, 114, 126 e 184, são chamados de **números mágicos**. Por exemplo, existem 10 isótopos estáveis de estanho ($Z = 50$), o máximo que um elemento atinge; porém, seu vizinho, o antimônio ($Z = 51$) tem somente dois isótopos estáveis. A partícula α é um núcleo "duplamente mágico", com dois prótons e dois nêutrons. Veremos adiante que muitos actinídeos decaem através de uma série de etapas até alcançar o $^{208}_{82}Pb$, outro nuclídeo duplamente mágico, com 126 nêutrons e 82 prótons. Esse padrão de estabilidade nuclear é semelhante ao padrão da estabilidade dos elétrons dos átomos: os átomos dos gases nobres têm 2, 10, 18, 36, 54 e 86 elétrons.

A Figura 17.13 mostra um gráfico do número de massa contra o número atômico dos nuclídeos conhecidos. Os núcleos estáveis são encontrados em uma **banda de estabilidade** cercados por um **mar de instabilidade**, a região de nuclídeos instáveis que decaem com emissão de radiação. Para números atômicos até cerca de 20, os nuclídeos estáveis têm número de prótons e de nêutrons aproximadamente igual; logo, A está próximo de $2Z$. No caso de números atômicos maiores, todos os nuclídeos conhecidos – estáveis e instáveis – têm mais nêutrons do que prótons; logo $A > 2Z$.

O aumento da razão de nêutrons para prótons, com o aumento do número atômico, pode ser explicado considerando-se o papel dos nêutrons em ajudar a superar a repulsão entre os prótons.

FIGURA 17.11 Variação da abundância nuclear cósmica com o número atômico. Observe que os elementos de número atômico par (curva marrom) são mais abundantes do que elementos vizinhos com número atômico ímpar (curva azul).

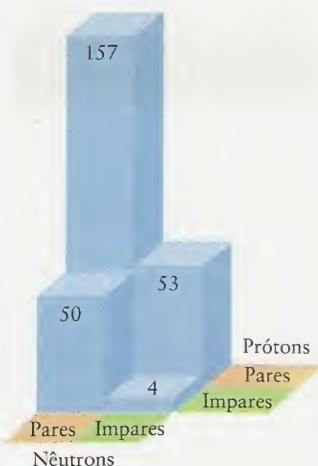



FIGURA 17.12 Número de nuclídeos estáveis com número de prótons e nêutrons pares ou ímpares. Com exceção do hidrogênio, o maior número de nuclídeos estáveis (157) tem número de prótons e nêutrons pares. Somente quatro nuclídeos estáveis têm números ímpares de prótons e nêutrons.

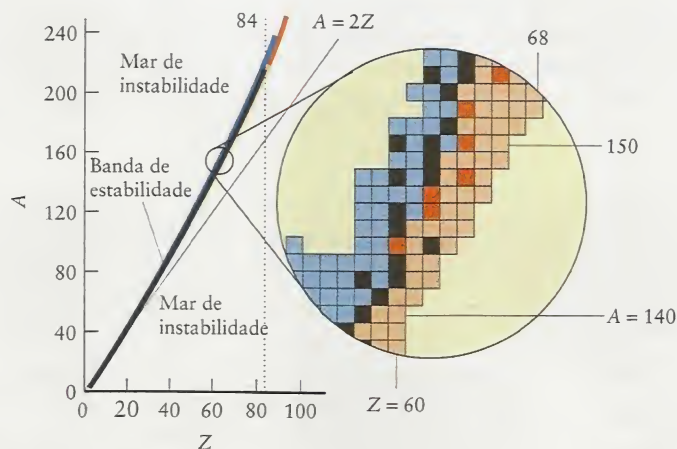



FIGURA 17.13 Maneira pela qual a estabilidade nuclear depende do número atômico e do número de massa. Os nuclídeos ao longo da faixa preta (banda de estabilidade) são, em geral, estáveis. Os nuclídeos situados na região azul provavelmente emitirão uma partícula β, e os situados na região vermelha provavelmente emitirão uma partícula α (desde que $Z \geq 84$). Os núcleos situados na região rosa provavelmente emitirão pósitrons ou capturarão um elétron. A linha reta indica a posição que os nuclídeos ocupariam se o número de nêutrons fosse igual ao número de prótons ($A = 2Z$). O destaque mostra uma vista ampliada do diagrama próximo de $Z = 60$.

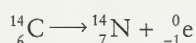
A **força intensa** que mantém os prótons e nêutrons juntos em um núcleo é poderosa o suficiente para superar a repulsão entre os prótons, mas ela só pode agir em distâncias muito pequenas – aproximadamente o diâmetro de um núcleo (Fig. 17.14). Como os nêutrons não têm carga, eles podem contribuir para a força intensa, mas não aumentam a repulsão eletrostática. Muitos nêutrons são necessários para superar a repulsão mútua dos prótons em um núcleo de número atômico elevado. Essa é a razão da faixa de estabilidade ser uma curva ascendente.

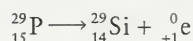
Os núcleos que têm números pares de prótons e de nêutrons são os mais estáveis.

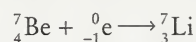
FIGURA 17.14 Os prótons de um núcleo se repelem eletricamente, mas a força intensa que age entre todos os núcleons os mantém juntos.

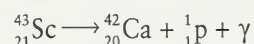
17.4 Predição do Tipo de Decaimento Nuclear

Podemos utilizar a Figura 17.13 para predizer o mais provável tipo de desintegração de um nuclídeo. Os núcleos que estão acima da faixa de estabilidade são **ricos em nêutrons**, isto é, têm uma alta proporção de nêutrons. Esses núcleos tendem a decair para que a razão n/p final fique mais próxima da encontrada na banda de estabilidade. Por exemplo, um núcleo $^{14}_{6}C$ pode alcançar um estado de maior estabilidade por emissão de uma partícula β, que reduz a razão n/p porque um nêutron se converte em um próton (Fig. 17.15):

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e$$

Os nuclídeos que estão abaixo da banda de estabilidade têm baixa proporção de nêutrons e são classificados como **ricos em prótons**. Esses isótopos tendem a decair de maneira a reduzir o número atômico. Por exemplo, o $^{29}_{15}P$, rico em prótons, decai por emissão de um pósitron, que converte um próton em um nêutron e aumenta a razão n/p final:

$$^{29}_{15}P \longrightarrow ^{29}_{14}Si + ^{0}_{+1}e$$

A captura de um elétron também diminui o número de prótons de nuclídeos ricos em prótons:

$$^{7}_{4}Be + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{7}_{3}Li$$

A emissão de prótons é um terceiro modo de reduzir o número de prótons:

$$^{43}_{21}Sc \longrightarrow ^{42}_{20}Ca + ^{1}_{1}p + \gamma$$

Poucos nuclídeos com $Z < 60$ emitem partículas α. Todos os núcleos com $Z > 83$ são instáveis e decaem principalmente por emissão de partículas α. Eles devem eliminar prótons para reduzir o número atômico e geralmente também perdem nêutrons. Esses núcleos decaem em uma série de etapas e dão origem a uma **série radioativa**, isto é, uma seqüência característica de nuclídeos (Fig. 17.16). Primeiramente, uma partícula α é ejetada, depois outra partícula α, ou uma partícula β^-, até que se forme um núcleo estável. O nuclídeo final é geralmente um isótopo do chumbo (o elemento com o número atômico mágico 82). Por exemplo, a série do urânio-238 termina no chumbo-206; a série do urânio-235, no chumbo-207; e a série do tório-232 no chumbo-208.

TESTE 17.3A Quais dentre os seguintes processos, (a) captura de um elétron, (b) emissão de próton, (c) emissão β^-, (d) emissão β^+, deve um núcleo de $^{145}_{64}Gd$ sofrer para começar a atingir a estabilidade? Utilize as Figs. 17.13 e 17.15.

[*Resposta*: a, b, d]

TESTE 17.3B Quais dentre o conjunto de processos listados no Teste 17.3A deve um núcleo de $^{148}_{58}Ce$ sofrer para começar a atingir a estabilidade?

FIGURA 17.15 Três maneiras diferentes de atingir a banda de estabilidade (em preto). Os núcleos ricos em nêutrons (região azul) tendem a converter nêutrons em prótons por emissão b. Os núcleos ricos em prótons (em vermelho) tendem a atingir a estabilidade (preto) por emissão de pósitron, captura de um elétron ou emissão de um próton.

O padrão de estabilidade nuclear pode ser usado para predizer o modo de decaimento radioativo. Os núcleos ricos em nêutrons tendem a reduzir o número de nêutrons, e os núcleos ricos em prótons tendem a reduzir o número de prótons. Em geral, somente os nuclídeos pesados emitem partículas α.

17.5 Nucleossíntese

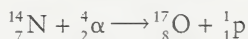
A **nucleossíntese** é a formação de elementos. O hidrogênio e o hélio foram produzidos no "Big Bang". Todos os demais elementos descendem desses dois, seja como resultado de reações nucleares nas estrelas, seja como resultado de reações nucleares que ocorreram no espaço. Alguns

FIGURA 17.16 Série de decaimento do urânio-238. Os tempos são as meias-vidas dos nuclídeos (veja a Seção 17.7). A unidade a é a abreviação SI para ano.

elementos só existem em traços na Terra – entre eles, o tecnécio e o promécio. Embora esses elementos tenham sido fabricados nas estrelas, seu tempo de vida muito curto impediu que eles sobrevivessem o suficiente para que pudessem contribuir para a formação de nosso planeta. Entretanto, nuclídeos muito instáveis para serem encontrados na Terra podem ser produzidos artificialmente, e os cientistas já acrescentaram cerca de 2.200 diferentes nuclídeos aos 300 nuclídeos naturais.

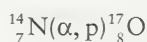
Para superar as barreiras de energia para a síntese nuclear, as partículas devem colidir vigorosamente umas com as outras (Fig. 17.17), como elas fazem nas estrelas. Portanto, para fabricar os elementos, temos de simular as condições encontradas no interior das estrelas. Se um próton, uma partícula α ou outro núcleo com carga positiva se deslocam em velocidade suficientemente alta, eles têm energia cinética suficiente para superar a repulsão eletrostática do núcleo. A partícula incidente penetra no núcleo, onde é capturada pela força intensa. A alta velocidade necessária pode ser adquirida em um acelerador de partículas.

A **transmutação** de elementos, isto é, a conversão de um elemento em outro, particularmente chumbo em ouro, foi o sonho dos alquimistas e uma das raízes da Química moderna. Porém, os alquimistas só tinham acesso a técnicas químicas, que são ineficazes, porque as variações de energia envolvidas são muito pequenas para forçar a entrada de núcleons nos núcleos. A transmutação hoje foi reconhecida na natureza e realizada em laboratório, porém com o uso de métodos jamais sonhados pelos alquimistas. Rutherford obteve a primeira transmutação nuclear artificial em 1919. Ele bombardeou núcleos de nitrogênio-14 com partículas α em alta velocidade. Os produtos da transmutação foram oxigênio-17 e um próton:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{17}_{8}\mathrm{O} + ^{1}_{1}\mathrm{p}$$

Esses processos de transmutação são comumente representados de forma simples como

$$^{14}_{7}\mathrm{N}(\alpha, \mathrm{p})^{17}_{8}\mathrm{O}$$

ou, em geral,

Alvo(partícula incidente, partícula ejetada)produto

Um processo semelhante que ocorre nas estrelas leva à formação de oxigênio-16 a partir de carbono-12,

$$^{12}_{6}\mathrm{C} + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{16}_{8}\mathrm{O} + \gamma, \quad \text{ou} \quad ^{12}_{6}\mathrm{C}(\alpha, \gamma)^{16}_{8}\mathrm{O}$$

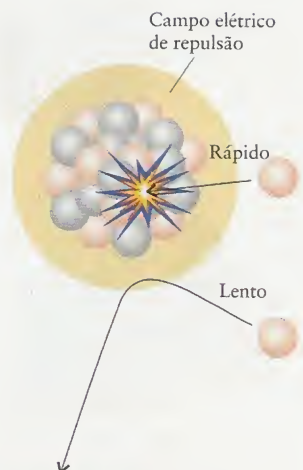
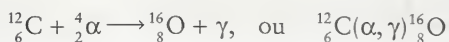
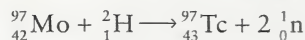



FIGURA 17.17 Quando uma partícula com carga positiva se aproxima de um núcleo, ela é fortemente repelida. Entretanto, uma partícula com velocidade muito alta pode alcançar o núcleo antes que a repulsão a faça se afastar, podendo ocorrer uma reação nuclear.

Um grande número de nuclídeos foi sintetizado na Terra. Por exemplo, o tecnécio (como tecnécio-97) foi preparado pela primeira vez em nosso planeta em 1937, pela reação entre núcleos de molibdênio e deutério:

$$^{97}_{42}Mo + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{97}_{43}Tc + 2\,{}^{1}_{0}n$$

O tecnécio é, agora, moderadamente abundante, porque ele se acumula nos produtos de decaimento das usinas de energia nuclear. Outro isótopo, o tecnécio-99, tem aplicações farmacêuticas, particularmente na obtenção de imagens de ossos (Quadro 17.1).

É mais fácil para um nêutron se aproximar de um núcleo alvo do que para um próton. Como o nêutron não tem carga, ele não é repelido pela carga do núcleo e não é necessário acelerá-lo a velocidades muito altas. Um exemplo de **transmutação induzida por nêutron** é a formação do cobalto-60, que é utilizado no tratamento do câncer. O processo em três etapas começa com o ferro-58. A primeira etapa é a produção de ferro-59:

QUADRO 17.1 O Que Isso Tem a Ver Com ... Permanecer Vivo?

Medicina Nuclear

A química nuclear transformou os diagnósticos médicos, o tratamento e a pesquisa. Os traçadores radioativos são usados para medir a função dos órgãos. O sódio-24, por exemplo, é usado para monitorar o fluxo sangüíneo e, o estrôncio-87, para estudar o crescimento dos ossos. Porém, o impacto mais importante dos radioisótopos no diagnóstico foi no campo da obtenção de imagens. O tecnécio-99 é o nuclídeo radioativo mais utilizado na Medicina, especialmente para obter imagens de ossos. Esse isótopo é muito ativo e emite raios γ que atravessam rapidamente o corpo. Os raios γ causam muito menos dano que as partículas α, e o isótopo tem vida tão curta que os riscos ao paciente são mínimos.

A *tomografia por emissão de pósitrons* (PET) utiliza um emissor de pósitrons, como, por exemplo, o flúor-18, para obter imagens de tecidos humanos com um grau de detalhes que não são possíveis com raios X. Ele tem sido muito usado para estudar as funções cerebrais (veja a ilustração) e em diagnoses médicas. Por exemplo, quando o hormônio estrogênio é marcado com flúor-18 e injetado em um paciente com câncer, o composto marcado com flúor é preferencialmente absorvido pelo tumor. Os pósitrons emitidos pelos átomos de flúor são rapidamente aniquilados quando encontram elétrons. Os raios γ resultantes são detectados por um sistema de varredura que se move vagarosamente sobre a parte do corpo que contém o tumor. O crescimento do tumor pode ser rápida e precisamente estimado com essa técnica. Um equipamento para imagens PET precisa estar próximo a um ciclotron, para que os emissores de pósitrons possam ser rapidamente incorporados aos compostos desejados assim que são criados.

ao ler passivamente

ao ouvir palavras

ao falar

ao gerar verbos

Estas quatro imagens PET mostram como o fluxo sangüíneo em diferentes partes do cérebro é afetado pelas várias atividades. Neste caso, um isótopo de oxigênio que é absorvido pela hemoglobina no sangue é usado como fonte de pósitrons.

Vários tipos de terapia do câncer utilizam radiação para destruir células malignas. A *terapia por captura de nêutrons pelo boro* é diferente pelo fato que o boro-10, o isótopo injetado, não é radioativo. Entretanto, quando o boro-10 é bombardeado com nêutrons, emite partículas α com alto grau de poder destrutivo. Na terapia por captura de nêutrons pelo boro, o boro-10 é incorporado a um composto que é absorvido preferencialmente pelos tumores. O paciente é então exposto a breves períodos de bombardeamento por nêutrons. Assim que o bombardeamento cessa, o boro-10 pára de gerar partículas α.

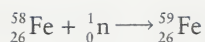
Exercícios relacionados: 17.79, 17.80, 17.87 e 17.88

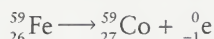
Leitura complementar: R. F. Barth, A. H. Soloway, e R. G. Fairchild, "Boron neutron captue therapy for cancer," *Scientific American*, October, 1990, p. 100. J. Raloff, "Wanted: Medical isotopes," *Science News*, vol. 156, October 23, 1999, p. 264.

TABELA 17.2 Notação para a Nomenclatura Sistemática de Elementos*

Dígito	Nome	Abreviação
0	nil	n
1	un	u
2	bi	b
3	tri	t
4	quad	q
5	pent	p
6	hex	h
7	sep	s
8	oct	o
9	enn	e

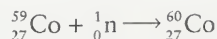
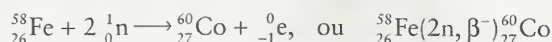
*Por exemplo, o elemento 123 seria chamado de unbítrio, Ubt.

$$^{58}_{26}\text{Fe} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{59}_{26}\text{Fe}$$

A segunda etapa é o decaimento β do ferro-59 a cobalto-59:

$$^{59}_{26}\text{Fe} \longrightarrow ^{59}_{27}\text{Co} + ^{0}_{-1}\text{e}$$

Na etapa final, o cobalto-59 absorve outro nêutron do feixe incidente e se converte em cobalto-60:

$$^{59}_{27}\text{Co} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{60}_{27}\text{Co}$$

A reação total é

$$^{58}_{26}\text{Fe} + 2\,^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{60}_{27}\text{Co} + ^{0}_{-1}\text{e}, \quad \text{ou} \quad ^{58}_{26}\text{Fe}(2\text{n}, \beta^-)^{60}_{27}\text{Co}$$

TESTE 17.4A Complete as seguintes reações nucleares: (a) ? + $^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{243}_{96}\text{Cm} + ^{1}_{0}\text{n}$; (b) $^{242}_{96}\text{Cm} + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{245}_{98}\text{Cf}$ + ?.

[*Resposta*: (a) $^{240}_{94}\text{Pu}$; (b) $^{1}_{0}\text{n}$]

TESTE 17.4B Complete as seguintes reações nucleares: (a) $^{250}_{98}\text{Cf}$ + ? $\rightarrow ^{257}_{103}\text{Lr} + 4\,^{1}_{0}\text{n}$; (b) ? + $^{12}_{6}\text{C} \rightarrow ^{254}_{102}\text{No} + 4\,^{1}_{0}\text{n}$.

Os **elementos transurânicos** são os elementos que seguem o urânio na Tabela Periódica. Os elementos do rutherfórdio (Rf, $Z = 104$) ao meitnério (Mt, $Z = 109$) foram formalmente nomeados em 1997. Os **elementos transmeitnério**, os elementos além do meitnério (inclusive os nuclídeos hipotéticos que ainda não foram feitos), são nomeados sistematicamente ao menos até terem sido identificados e que se chegue a um acordo internacional sobre um nome permanente. A nomenclatura sistemática usa os prefixos da Tabela 17.2 que identificam os números atômicos, com a terminação *–ium*. Assim, o elemento $Z = 110$ ficou conhecido como *ununilium* até receber o nome darmstádio (Ds), em 2003.

Todos os elementos além de $Z = 94$ são sintéticos e produzidos pelo bombardeamento do núcleo-alvo com um projétil menor. Por exemplo, em 1996, cientistas alemães produziram dois átomos do elemento 112, ununbium (Uub), ao bombardear átomos de chumbo-208 com átomos de zinco-70 em um acelerador de íons pesados:

$$^{208}_{82}\text{Pb} + ^{70}_{30}\text{Zn} \longrightarrow ^{277}_{112}\text{Uub} + ^{1}_{0}\text{n}$$

Os átomos de zinco foram acelerados a velocidades relativamente baixas, para que o núcleo volumoso de chumbo não se despedaçasse no impacto. Como podemos esperar, a partir do que sabemos sobre os nuclídeos mais leves, os elementos com números atômicos pares são mais estáveis do que os que têm números atômicos ímpares.

Novos elementos e isótopos de elementos conhecidos são produzidos por nucleossíntese. As forças elétricas repulsivas das partículas com cargas de mesmo nome são superadas quando partículas colidem em alta velocidade.

RADIAÇÃO NUCLEAR

A radiação nuclear é algumas vezes chamada de **radiação ionizante**, porque sua energia é suficiente para ejetar elétrons dos átomos. Os hospitais usam a radiação nuclear para destruir tecidos indesejáveis, como as células cancerosas (veja o Quadro 17.1). Porém, os mesmos efeitos poderosos que facilitam o diagnóstico e a cura de doenças podem também provocar danos em tecidos sadios. O dano depende da intensidade da fonte, do tipo de radiação e do tempo de exposição. Os três tipos principais de radiação nuclear têm capacidade diferente de penetrar a matéria (Tabela 17.3).

17.6 Efeitos Biológicos da Radiação

As partículas α, relativamente pesadas e com carga elevada, interagem tão fortemente com a matéria que sua velocidade se reduz, elas capturam elétrons da matéria circundante e se transformam em volumosos átomos de hélio antes de viajar para muito longe. Elas só penetram a primeira camada da pele e podem ser freadas até mesmo por uma folha de papel. A maior parte

TABELA 17.3 Proteção Necessária Contra as Radiações α, β e γ

Radiação	Poder relativo de penetração	Proteção necessária
α	1	papel, pele
β	100	3 mm de alumínio
γ	10.000	concreto, chumbo

da radiação α é absorvida pela camada superfícial da pele morta, na qual ela causa danos muito pequenos. Entretanto, as partículas α podem ser extremamente perigosas se inaladas ou ingeridas. A energia do impacto pode arrancar átomos de moléculas, o que pode levar a sérias doenças e causar a morte. Por exemplo, o plutônio, considerado um dos mais tóxicos materiais radioativos, é um emissor de partículas α e pode ser manuseado com segurança com proteção mínima. Ele, porém, é facilmente oxidado a Pu^{4+}, que tem propriedades químicas semelhantes às do Fe^{3+}. O plutônio pode substituir o ferro no organismo e ser absorvido pelos ossos, onde ele destrói a capacidade do organismo de produzir as células vermelhas do sangue. Os resultados são doenças da radiação, câncer e morte.

A radiação β é a segunda em poder de penetração. Esses elétrons rápidos podem penetrar até 1 cm no corpo antes que as interações eletrostáticas com os elétrons e o núcleo das moléculas interrompam seu curso.

A radiação γ é a mais penetrante de todas. Os fótons de raios γ de alta energia podem atravessar edifícios e corpos, e causar danos pela ionização das moléculas que estão em sua trajetória. As moléculas de proteínas e DNA danificadas dessa maneira perdem sua função e o resultado pode ser doenças da radiação e câncer. Fontes intensas de raios γ devem ser blindadas com tijolos de chumbo ou por uma camada espessa de concreto, para absorver essa radiação penetrante.

A **dose absorvida** de radiação é a energia depositada em uma amostra (em particular, o corpo humano) exposta à radiação. A unidade SI da dose absorvida é o **gray**, Gy, que corresponde a um depósito de energia igual a $1\ J{\cdot}kg^{-1}$. A unidade original era a **dose de radiação absorvida** (rad), a quantidade de radiação que deposita 10^{-2} J de energia por quilograma de tecido; logo, 1 rad = 10^{-2} Gy. A dose de um rad corresponde a uma pessoa com 65 quilogramas de peso absorvendo um total de 0,65 J, que não é uma energia muito grande. Ela é suficiente para ferver somente 0,2 mg de água. Entretanto, a energia de uma partícula de radiação nuclear é altamente localizada, como o impacto de uma bala subatômica. Como resultado, as partículas incidentes podem quebrar ligações químicas, quando colidem com moléculas em sua trajetória.

Um fator de 5 (isto é 5Q) é usado para os ossos em certas circunstâncias

A extensão do dano causado pela radiação em tecidos vivos depende do tipo de radiação e do tipo de tecido. Devemos, portanto, incluir a **eficiência biológica relativa**, *Q*, quando avaliamos o dano causado por uma determinada dose de cada tipo de radiação. Para as radiações β e γ, *Q* vale arbitrariamente 1, mas para a radiação α, *Q* fica próximo de 20. A dose de 1 Gy de radiação γ causa aproximadamente o mesmo dano que 1 Gy de radiação β, mas 1 Gy de partículas α é cerca de 20 vezes mais destruidor (mesmo ela sendo a menos penetrante). Os números precisos dependem da dose total, da velocidade com que a dose se acumula e do tipo de tecido, mas esses valores são típicos.

A principal fonte de radioatividade no corpo humano é o potássio-40. Aproximadamente 35.000 núcleos de potássio-40 se desintegraram em seu corpo enquanto você lia este pequeno texto.

A **dose equivalente** é a dose real modificada para levar em conta os diferentes poderes de dano dos vários tipos de radiação, em combinação com vários tipos de tecido. Ela é obtida pela multiplicação da dose real (em grays) pelo valor de *Q* do tipo de radiação. O resultado é expresso an unidade SI chamada **sievert** (Sv):

$$\text{Dose equivalente (Sv)} = Q \times \text{dose absorvida (Gy)} \tag{1)*}$$

No sistema original (não-SI), a unidade de dose equivalente é o **roentgen equivalente homem** (rem), que é definido da mesma forma que o sievert, porém com a dose absorvida em rad. Assim, 1 rem = 10^{-2} Sv.

Uma dose de 0,3 Gy (30 rad) de radiação γ corresponde à dose equivalente de 0,3 Sv (30 rem), suficiente para causar a redução do número de células brancas do sangue (as células que combatem as infecções), mas 0,3 Gy de radiação α correspondem a 6 Sv (600 rem), suficientes para matar. A média anual típica de dose equivalente que cada um de nós recebe de fontes naturais, chamada de **radiação de fundo**, é cerca de $2\ mSv{\cdot}a^{-1}$ (em que a é a abreviação SI para ano), mas esse número varia, dependendo de nosso estilo de vida e do lugar onde moramos. Cerca de 20% da radiação de fundo provém de nossos próprios corpos. Cerca de 30% vêm dos

raios cósmicos (uma mistura de raios γ e partículas subatômicas de alta energia provenientes do espaço) que continuamente bombardeiam a Terra e 40% vêm do radônio do solo. Os 10% remanescentes provêm principalmente de diagnósticos médicos (por exemplo, uma fotografia de raios X de tórax fornece, tipicamente, uma dose equivalente a 0,07 mSv). As emissões provenientes de usinas nucleares e outras instalações nucleares contribuem com cerca de 0,1% nos países em que elas são muito utilizadas.

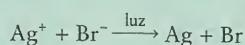
A exposição humana na presença de radiação é acompanhada pela dose absorvida e pela dose equivalente. Esta última leva em conta os efeitos dos diferentes tipos de radiação sobre os tecidos.

17.7 Medida da Velocidade de Decaimento Nuclear

Contadores Geiger e contadores de cintilação são usados para medir a velocidade de decaimento dos núcleos radioativos (Quadro 17.2). Cada estalo de um contador Geiger, ou iluminação do fósforo de um contador de cintilação, indica que uma desintegração nuclear foi detectada. A **atividade** de uma amostra é o número de desintegrações nucleares que ocorrem em um determinado intervalo de tempo dividido pela extensão do intervalo. A unidade SI de atividade é o **becquerel** (Bq): 1 Bq é igual a uma desintegração nuclear por segundo. Outra unidade de radioatividade comum (não é SI) é o **curie** (Ci). Ela é igual a $3{,}7 \times 10^{10}$ desintegrações nucleares por segundo, a radioatividade emitida por 1 g de rádio-226. Como o curie é uma unidade muito grande, as atividades são geralmente expressas em milicuries (mCi) ou microcuries (μCi). A Tabela 17.4 resume essas unidades.

Quadro 17.2 Como Podemos Saber... O Quanto um Material é Radioativo?

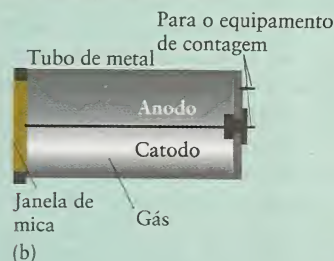
A capacidade que tem a radiação nuclear de ejetar elétrons dos átomos e dos íons pode ser usada para medir sua intensidade. Becquerel foi o primeiro a medir a intensidade da radiação. Ele determinou em que grau a radiação escurecia um filme fotográfico. O escurecimento é o resultado dos mesmos processos redox que ocorrem na fotografia comum, como:

$$Ag^+ + Br^- \xrightarrow{\text{luz}} Ag + Br$$

exceto que a oxidação inicial dos íons do brometo é causada pela radiação nuclear, e não pela luz. A técnica de Becquerel ainda é usada nos filmes contidos nos dispositivos que monitoram a exposição dos trabalhadores à radiação.

Um *contador Geiger* monitora a radiação pela detecção da ionização de um gás em baixa pressão, como mostrado na ilustração. A radiação ioniza os átomos do gás dentro de um cilindro e permite um fluxo rápido de corrente entre os eletrodos. O sinal elétrico resultante pode ser registrado diretamente ou convertido em um estalo audível. A freqüência dos cliques indica a intensidade da radiação. Uma limitação dos contadores Geiger é que eles não respondem bem aos raios γ. Somente cerca de 1% de fótons dos raios γ são detectados, enquanto que todas as partículas β incidentes sobre o contador são detectadas. Como a eficiência de um contador Geiger depende do tamanho do tubo, um contador usado para monitorar várias atividades usualmente possui dois tubos de tamanhos diferentes.

Um *contador de cintilação* aproveita o fato de que os fósforos – substâncias fosforescentes, como o iodeto de sódio e o sulfato de zinco (veja a Seção 15.14) – produzem uma centelha de luz — uma cintilação — quando expostos à radiação. O contador contém também um *tubo fotomultiplicador*, que converte luz em um sinal elétrico. A intensidade da radiação é determinada pela intensidade do sinal elétrico.

(a) Um contador Geiger com um pedaço do minério de urânio. (b) O detector de um contador Geiger contém um gás (freqüentemente argônio e um pouco de vapor de etanol, ou neônio e um pouco de vapor de bromo) em um cilindro com uma alta diferença de potencial (500–1.200 V) entre um fio central e as paredes. Quando a radiação ioniza o gás, os íons permitem que a corrente flua momentaneamente, produzindo um estalo característico.

Para o equipamento de contagem
Tubo de metal
Anodo
Catodo
Janela de mica
Gás

(a) (b)

Um *dosímetro* é usado para coletar evidências cumulativas da exposição à radiação; ele é usado como um crachá. Os dosímetros contêm um material *termoluminescente*, como o fluoreto de lítio. A radiação incidente ioniza os íons fluoreto, arrancando seus elétrons. Os elétrons migram para longe dos átomos de flúor, mas ficam presos ao cristal. Quando o cristal é aquecido, eles voltam para os átomos de flúor e liberam a diferença de energia em forma de luz. A dose de radiação recebida é determinada pela intensidade da luz. Os dosímetros podem ser usados por um período de tempo que varia de um dia a diversas semanas, porque os elétrons excitados se acumulam com a exposição continuada, permitindo, assim, que seja calculada a dose em longos períodos.

TABELA 17.4 Unidades de Radiação*

Propriedade	Nome da unidade	Símbolo	Definição
atividade	curie	Ci	$3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo
	becquerel	Bq	1 desintegração por segundo
dose absorvida	dose de radiação absorvida	rad	10^{-2} J·kg^{-1}
	gray	Gy	1 J·kg^{-1}
dose equivalente	radiação equivalente no homem	rem	$Q \times$ dose absorvida†
	sievert	Sv	100 rem

* As unidades no Sistema Internacional são becquerel, gray e sievert.
† Q é a eficiência biológica relativa da radiação. Normalmente, $Q \approx 1$ para γ, β e a maior parte das outras radiações, mas $Q \approx 20$ para a radiação α e para nêutrons rápidos. Um fator adicional de 5 (isto é, $5Q$) é usado, em certas circunstâncias, para os ossos.

A equação do decaimento de um núcleo é

$$\text{Núcleo pai} \longrightarrow \text{núcleo filho} + \text{radiação}$$

Essa expressão tem exatamente a mesma forma da reação elementar unimolecular (Seção 13.7), com um núcleo instável tomando o lugar de uma molécula de reagente. Esse tipo de decaimento é o esperado para um processo que não depende de fatores externos, somente da instabilidade do núcleo. A velocidade de decaimento nuclear depende somente da identidade do isótopo, não de sua forma química ou da temperatura.

Assim como uma reação química unimolecular, a lei da velocidade de decaimento nuclear é de primeira ordem, isto é, a relação entre a velocidade de decaimento e o número N de núcleos radioativos presentes é dada pela lei **do decaimento radioativo**:

$$\text{Atividade} = \text{velocidade de decaimento} = k \times N \qquad (2)^*$$

Nesse contexto, k é chamado de **constante de decaimento**. A lei nos diz que a atividade de uma amostra radioativa é proporcional ao número de átomos da amostra. Como vimos na Seção 13.4, uma lei de velocidade de primeira ordem implica um decaimento exponencial. Em conseqüência, o número, N, de núcleos restantes após um certo tempo, t, é dado por

$$N = N_0 e^{-kt} \qquad (3)^*$$

em que N_0 é o número de núcleos radioativos inicialmente presentes (em $t = 0$). A Fig. 17.18 mostra um gráfico dessa expressão.

EXEMPLO 17.3 Uso da lei do decaimento radioativo

Uma das razões pelas quais as armas termonucleares têm de ser sofrer manutenção regular é que o trítio nelas contido sofre decaimento nuclear. Suponha que uma amostra de trítio de massa 1,0 g foi armazenada. Que massa desse isótopo permanecerá após 5,0 a (1 a = 1 ano)? A constante de decaimento do trítio é 0,0564 a^{-1}.

ESTRATÉGIA A massa total do isótopo em uma amostra é proporcional ao número de núcleos daquele isótopo na amostra. Portanto, a dependência da massa com o tempo segue a lei do decaimento radioativo, Eq. 3. Faça a massa total do isótopo radiativo no tempo t igual a m, e a massa inicial igual a m_0.

SOLUÇÃO

De $= m_0 e^{-kt}$, $\quad m = (1,0\text{ g}) \times e^{-(0,0564\text{ a}^{-1})\times(5,0\text{ a})} = 0,75\text{ g}$

Isso é, após 5,0 anos restarão 0,75 g do isótopo.

TESTE 17.5A A constante de decaimento do férmio-254 é 210 s^{-1}. Que massa do isótopo estará presente, se uma amostra com massa 1,00 µg for guardada por 10 ms?

[*Resposta*: 0,12 µg]

TESTE 17.5B A constante de decaimento do nuclídeo netúnio-237 é $3,3 \times 10^{-7}$ a^{-1}. Que massa do isótopo estará presente, se uma amostra com massa 5,0 µg sobrevive por 1,0 Ma (1,0 milhões de anos)?

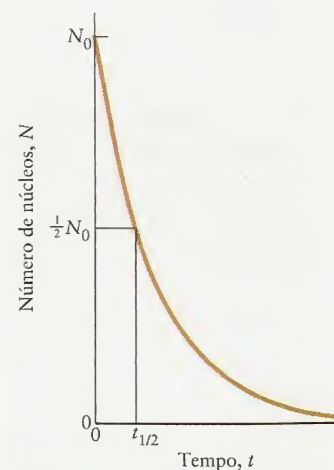



FIGURA 17.18 O decaimento exponencial do número de núcleos radioativos que existem em uma amostra implica que a atividade dessa amostra também decai exponencialmente com o tempo. A curva é caracterizada pela meia-vida, $t_{1/2}$.

TABELA 17.5 Meia-vida dos Isótopos Radioativos*

Nuclídeo	Meia-vida, $t_{1/2}$
trítio	12,3 a
carbono-14	5,73 ka
carbono-15	2,4 s
potássio-40	1,26 Ga
cobalto-60	5,26 a
estrôncio-90	28,1 a
iodo-131	8,05 d
césio-137	30,17 a
rádio-226	1,60 ka
urânio-235	0,71 Ga
urânio-238	4,5 Ga
férmio-244	3,3 ms

*a = ano; d = dia.

O decaimento radioativo é normalmente discutido em termos de meia-vida, $t_{1/2}$, isto é, o tempo necessário para que se desintegre a metade do número inicial dos núcleos. Como fizemos na Seção 13.5, encontramos a relação entre $t_{1/2}$ e k fazendo $N = \frac{1}{2}N_0$ e $t = t_{1/2}$ na Eq. 3:

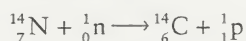
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (4)^*$$

Essa equação mostra que quanto maior for o valor de k, mais curta será a meia-vida do nuclídeo. Os nuclídeos com tempos de meia-vida curtos são menos estáveis do que os núclideos com tempos de meia-vida longos. Eles decaem mais em um dado período de tempo e são mais "quentes" (mais intensamente radioativos) do que os nuclídeos com tempos de meia-vida longos.

Os tempos de meia-vida incluem um intervalo muito extenso (Tabela 17.5). Vejamos o estrôncio-90, cujo tempo de meia-vida é 28 a. Esse nuclídeo ocorre na **precipitação** radioativa, a poeira fina que se deposita das nuvens após a explosão de uma bomba nuclear, e pode ocorrer também na liberação acidental de materiais radioativos no ar. Como ele é quimicamente muito semelhante ao cálcio, o estrôncio acompanha esse elemento no ambiente e se incorpora aos ossos de animais. Uma vez lá, ele continua a emitir radiação por muitos anos. Mesmo após três meias-vidas (84 a), um oitavo do estrôncio-90 original ainda sobrevive, se não foi removido do organismo por processos químicos normais. Aproximadamente 10 meias-vidas (para o estrôncio-90, 280 a) devem se passar antes que a atividade de uma amostra caia até 1/1.000 de seu valor inicial. A meia-vida do iodo-l3l, que foi liberado no incêndio acidental da usina nuclear de Chernobyl, é somente 8,05 d, mas ele se acumula na glândula tireóide. Diversos casos de câncer da tireóide foram ligadas à exposição de iodo-131 proveniente do acidente nuclear. O plutônio-239 tem meia-vida igual a 24 ka (24 mil anos). Isso significa que são necessárias instalações próprias para o armanezamento dos resíduos de plutônio por longos períodos e a terra contaminada com plutônio não poderá ser habitada novamente por milhares de anos sem enormes gastos com a reparação.

A constante de meia-vida de um nuclídeo é usada, na prática, na determinação da idade de artefatos arqueológicos. Na **datação isotópica**, mede-se a atividade dos isótopos radioativos que eles contêm. Os isótopos radioativos usados para a datação incluem o urânio-238, o potássio-40 e o trítio. Entretanto, o exemplo mais importante é a **datação por carbono radioativo**, que utiliza o decaimento β do carbono-l4, cuja meia-vida é 5.730 a.

O carbono-l2 é o principal isótopo do carbono, mas existe uma proporção pequena de carbono-l4 em todos os seres vivos. Seus núcleos são produzidos quando os núcleos de nitrogênio da atmosfera são bombardeados pelos nêutrons formados nas colisões de raios cósmicos com outros núcleos:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}p$$

Os átomos de carbono-l4 são produzidos na atmosfera em velocidade aproximadamente constante e a proporção entre o carbono-14 e o carbono-12 na atmosfera tende a permanecer constante com o tempo. Os átomos de carbono-14 são incorporados aos organismos vivos como $^{14}CO_2$ através da fotossíntese e da digestão. Eles deixam os organismos vivos pelos processos normais de excreção e respiração e também por decaimento a uma velocidade determinada. Como resultado, todos os organismos vivos tem uma razão fixa (de cerca de 1 para 10^{12}) entre os átomos de carbono-l4 e os átomos de carbono-l2, e 1,0 g de carbono natural tem a atividade de 15 desintegrações por minuto.

Os testes nucleares aumentam a quantidade de carbono-14 no ar e as sensíveis técnicas de datação por carbono radioativo levam em conta esse aumento.

Quando o organismo morre, não mais ocorre troca do carbono com a vizinhança. Entretanto, os núcleos de carbono-l4 que estão no organismo morto continuam a desintegrar-se com uma meia-vida constante; logo, a relação entre carbono-l4 e carbono-l2 decresce. A razão observada em uma amostra de tecido morto pode, portanto, ser usada para estimar o tempo decorrido desde a morte.

Na técnica desenvolvida por Willard Libby, em Chicago, no final dos anos 40, a proporção de carbono-l4 é determinada pelo monitoramento da radiação β proveniente do CO_2 obtido pela combustão da amostra. Esse procedimento é ilustrado no Exemplo 17.4. Na versão moderna da técnica, que só requer alguns poucos miligramas de amostra, os átomos de carbono são convertidos em íons C^- pelo bombardeamento da amostra com átomos de césio. Os íons C^- são acelerados por campos elétricos e os isótopos do carbono são separados e contados em um espectrômetro de massas (Fig. 17.19).

EXEMPLO 17.4 Interpretação da datação com carbono-14

Uma amostra de carbono de massa 1,00 g, proveniente de uma árvore encontrada em um sítio arqueológico no Arizona, Estados Unidos, produziu $7,9 \times 10^3$ desintegrações do carbono-l4

FIGURA 17.19 Na versão moderna da técnica de datação através do carbono-14, usa-se um espectrômetro de massas para determinar a proporção entre o número de núcleos de carbono-14 e o número de núcleos de carbono-12 existentes em uma amostra.

em um período de 20,0 horas. No mesmo período, 1,00 g de carbono de uma fonte recente produziu $1,84 \times 10^4$ desintegrações. Calcule a idade da amostra arqueológica.

ESTRATÉGIA Rearranje, inicialmente, a Eq. 3 para obter uma expressão para o tempo

$$t = -\frac{1}{k}\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

Depois, expresse k em termos de $t_{1/2}$ usando a Eq. 4:

$$t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2}\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

Supondo que a proporção de carbono-14 da atmosfera é a mesma hoje e quando o tecido da amostra antiga estava vivo, então a atividade original da amostra antiga pode ser considerada a mesma da amostra recente. Pode-se, portanto, fazer N/N_0 igual à razão do número de desintegrações das amostras antiga e recente.

SOLUÇÃO

De $t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2}\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$,

$$t = -\left(\frac{5,73 \times 10^3\,\text{a}}{\ln 2}\right) \times \ln\left(\frac{7.900}{18.400}\right)$$
$$= 6,99 \times 10^3\,\text{a}$$

Pode-se concluir que aproximadamente 7.000 anos se passaram desde que o pedaço de madeira fazia parte de uma árvore viva.

TESTE 17.6A Uma amostra de carbono de massa 250. mg, extraída da madeira de uma tumba, em Israel, produziu 2.480 desintegrações do carbono-14 em 20. h. Estime o tempo decorrido desde a morte do indivíduo, considerando a mesma atividade de uma amostra recente, como no Exemplo 17.4.

[*Resposta*: 5,1 ka]

TESTE 17.6B Uma amostra de carbono de massa 1,00 g, obtida dos pergaminhos encontrados na região do Mar Morto, no Oriente Médio, produziu $1,4 \times 10^4$ desintegrações do carbono-14 em 20. h. Estime o tempo aproximado desde que as peles dos pergaminhos foram removidas das ovelhas, considerando a mesma atividade de uma amostra recente, como no Exemplo 17.4.

A lei de decaimento radioativo mostra que o número de núcleos radioativos decai exponencialmente com o tempo, com meia-vida característica. Os isótopos radioativos são usados para determinar as idades de objetos.

17.8 Usos dos Radioisótopos

Os **radioisótopos** são isótopos radioativos. Eles são usados na cura de doenças (como descrito no Quadro 17.1) e na preservação de alimentos, no acompanhamento dos mecanismos das reações e como combustível de naves espaciais.

Os **traçadores** radioativos são isótopos usados para acompanhar mudanças e determinar posições. Por exemplo, uma amostra de açúcar pode ser *marcada* com carbono-14, isto é, alguns dos átomos de carbono-12 das moléculas do açúcar são substituídos por átomos de carbono-14, que podem ser detectados por contadores de radiação. Dessa forma, as alterações que as moléculas do açúcar sofrem no organismo podem ser monitoradas. Fertilizantes marcados com nitrogênio, fósforo e potássio radioativos são usados para acompanhar o mecanismo de crescimento das plantas e a passagem desses elementos pelo ambiente. Os químicos e bioquímicos usam traçadores para estudar o mecanismo das reações. Por exemplo, se água contendo oxigênio-18 é usada na fotossíntese, o oxigênio produzido contém oxigênio-18.

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2{}^{18}O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s, \text{glicose}) + 6\ {}^{18}O_2(g)$$

Esse resultado mostra que o oxigênio produzido vem das moléculas de água e não das moléculas de dióxido de carbono.

Os radioisótopos têm aplicações comerciais importantes. Por exemplo, o amerício-243 é usado em detetores de fumaça. Seu papel é ionizar todas as partículas da fumaça, o que permite a passagem de corrente e aciona o alarme. O carbono-14 é incorporado em amostras de aço para testar o desgaste e em amostras de plásticos para verificar sua uniformidade. A exposição à radiação é usada também na esterilização de alimentos e inibição da germinação de batatas. A radiação mata as bactérias que estragam os alimentos, mas não produz substâncias prejudiciais à saúde. Os isótopos radioativos que liberam muita energia na forma de calor são usados para fornecer energia em regiões de difícil acesso, onde o abastecimento de geradores não seria possível. Naves espaciais não-tripuladas, como a Voyager 2, são abastecidas por plutônio produzido em reatores nucleares.

Os isótopos também são usados na determinação das características do ambiente. Assim como o carbono-14 é utilizado para datar materiais orgânicos, os geólogos podem determinar a idade de substâncias muito antigas, como as rochas, usando materiais com meias-vidas mais longas. O urânio-238 ($t_{1/2}$ = 4,5 Ga, 1 Ga = 10^9 anos) e potássio-40 ($t_{1/2}$ = 1,26 Ga) são usados para datar rochas muito antigas. O urânio-238 decai através de uma série de emissões α e β até o chumbo-206 (reveja a Fig. 17.16). Para determinar a idade de uma rocha que contém urânio, os geólogos medem a relação entre ^{238}U e ^{206}Pb na amostra. O potássio-40 se desintegra por captura de um elétron para formar a argônio-40. A rocha é colocada sob vácuo e esmagada, e um espectrômetro de massas mede a quantidade de gás argônio liberada. Essa técnica foi usada para determinar a idade de rochas da superfície da lua. O resultado mostrou que as rochas tinham entre 3,5 e 4,0 bilhões de anos, mais ou menos a mesma idade da Terra.

Os radioisótopos são usados como fontes de aquecimento de longa duração, na ionização de partículas de fumaça, no estudo do meio ambiente e no acompanhamento de movimentos. Eles são usados na biologia como traçadores em caminhos do metabolismo, na química para acompanhar mecanismos de reação e na geologia para determinar a idade das rochas.

ENERGIA NUCLEAR

As reações nucleares podem liberar enormes quantidades de energia e os reatores nucleares são muito usados na produção de energia. Os benefícios da energia nuclear incluem a grande quantidade de energia que pode ser obtida de uma pequena massa de combustível e a ausência de poluição química do tipo associado aos combustíveis fósseis. Entretanto, como outras fontes de energia, a energia nuclear apresenta grandes desafios técnicos e imprevistos. As próximas seções apresentam alguns dos princípios envolvidos.

17.9 Conversão Massa-Energia

A energia liberada quando os núcleons de um núcleo adotam um arranjo mais estável pode ser detectada por comparação das massas dos reagentes e produtos nucleares. A teoria da relatividade de Einstein nos diz que a massa de um objeto é uma medida de seu conteúdo de energia.

Quanto maior for a massa de um objeto, maior será sua energia. Mais especificamente, a energia total, E, e a massa, m, relacionam-se pela famosa equação de Einstein.

$$E = mc^2 \quad (5)^*$$

em que c é a velocidade da luz ($3{,}00 \times 10^8\ \text{m·s}^{-1}$). Essa relação mostra que a perda de energia é sempre acompanhada de perda de massa.

A perda de massa que sempre acompanha a perda de energia é normalmente muito pequena para ser detectada. Mesmo nas reações químicas fortemente exotérmicas, como as que liberam 10^3 kJ de energia, a diferença entre as massa dos produtos e reagentes é somente 10^{-8} g. Em uma reação nuclear, em que as trocas de energia são muito grandes, a perda de massa é mensurável e podemos calcular a energia liberada a partir da variação observada na massa.

A **energia de ligação nuclear**, E_{lig}, é a energia *liberada* quando prótons e nêutrons se juntam para formar um núcleo. Todas as energias de ligação são positivas, isto é, o núcleo tem energia mais baixa do que a dos núcleons que o formam. Quanto maior for a energia de ligação, menor será a energia do nuclídeo. A energia de ligação é usualmente fornecida como energia por núcleon, e outra maneira de imaginar a energia de ligação é como a energia média necessária para separar um núcleon de seu núcleo. Podemos usar a equação de Einstein para calcular a energia de ligação nuclear a partir da diferença de massa, Δm, entre o núcleo e os núcleons separados. Por exemplo, o ferro-56 tem 26 prótons, cada um com massa m_p, e 30 nêutrons, cada um com massa m_n. A diferença de massa entre o núcleo e os núcleons separados é

$$\begin{aligned}\Delta m &= \Sigma m(\text{produtos}) - \Sigma m(\text{reagentes}) \\ &= m\left({}^{56}_{26}\text{Fe núcleo}\right) - (26m_p + 30m_n)\end{aligned}$$

Podemos, então, calcular a energia de ligação a partir de

$$E_{\text{lig}} = |\Delta m| \times c^2 \quad (6)^*$$

Usa-se o valor absoluto da diferença de massa porque todas as energias de ligação são positivas.

Três pontos devem ser observados com relação à Eq. 6. Em primeiro lugar, as massas dos nuclídeos são normalmente dadas em **unidades de massa atômica**, u (antigamente, amu). Uma unidade de massa atômica é definida como exatamente $\frac{1}{12}$ da massa de um átomo de carbono-12:

$$1\ \text{u} = \frac{m(^{12}\text{C})}{12}$$

O valor medido mais atual da massa do carbono-12 é

$$1\ \text{u} = 1{,}6605 \times 10^{-27}\ \text{kg}$$

A massa de um átomo em unidades atômicas de massa é igual numericamente à massa molar em gramas por mol. Por exemplo, a massa molar do carbono-12 é exatamente 12 g·mol^{-1} e a massa de um átomo de carbono-12 é exatamente 12 u. Em segundo lugar, ao calcular $|\Delta m|$ usaremos a massa do átomo de hidrogênio e não a massa do próton. Essa estratégia nos permitirá o uso das massas dos isótopos no lugar das massas dos núcleos atômicos isolados para calcular $|\Delta m|$, porque o número de elétrons do isótopo será igual ao número total de elétrons dos átomos de hidrogênio do outro lado da equação, e suas massas se cancelam. A energia de ligação elétron-núcleo, que contribui para a massa de um átomo, é equivalente a somente cerca de 10^{-6} u por próton, e pode ser ignorada em cálculos elementares. Em terceiro lugar, é convencional dar as energias de ligação em elétron-volts (eV) ou, mais especificamente, em milhões de elétron-volts (1 MeV = 10^6 eV):

$$1\ \text{eV} = 1{,}602\ 18 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

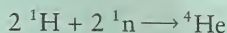
EXEMPLO 17.5 Cálculo da energia de ligação nuclear

Calcule a energia de ligação nuclear do hélio-4, em elétron-volts, dadas as seguintes massas: ^{4}He, 4,0026 u; ^{1}H, 1,0078 u; n, 1,0087 u.

ESTRATÉGIA A energia de ligação nuclear é a energia liberada pela formação do núcleo a partir de seus núcleons. Use átomos H em vez dos prótons para levar em conta as massas dos elétrons na produção do He. Comece por escrever a equação nuclear da formação do nuclídeo a partir de átomos de hidrogênio e nêutrons e, depois, calcule a diferença de massas entre os produtos e os reagentes; converta o resultado em quilogramas. Por fim, use a relação de Einstein para calcular a energia correspondente a essa perda de massa.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Escreva a equação nuclear.

$$2\,^{1}\text{H} + 2\,^{1}\text{n} \longrightarrow {}^{4}\text{He}$$

Etapa 2 Calcule a variação de massa.

$$\Delta m = 4{,}0026\text{ u} - \{(2 \times 1{,}0078) + (2 \times 1{,}0087)\}\text{ u} = -0{,}0304\text{ u}$$

Converta em quilogramas.

$$\Delta m = (-0{,}0304\text{ u}) \times \left(\frac{1{,}6605 \times 10^{-27}\text{ kg}}{1\text{ u}}\right) = -0{,}0304 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}\text{ kg}$$

Etapa 3 De $E_{lig} = |\Delta m| \times c^2$,

$$E_{lig} = |-0{,}0304 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}\text{ kg}| \times (3{,}00 \times 10^{8}\text{ m·s}^{-1})^2 = 4{,}54 \times 10^{-12}\text{ kg·m}^2\text{·s}^{-2} = 4{,}54 \times 10^{-12}\text{ J}$$

(Na Etapa 3, usamos 1 $\text{kg·m}^2\text{·s}^{-2}$ = 1 J). O valor da energia de ligação mostra que 4,54 pJ [4,54 x 10^{-12} J] são liberados quando um núcleo de ^{4}He se forma a partir de seus núcleons. A energia de ligação em elétron-volts é

$$E_{lig} = (4{,}54 \times 10^{-12}\text{ J}) \times \frac{1\text{ eV}}{1{,}602\,18 \times 10^{-19}\text{ J}} = 2{,}83 \times 10^{7}\text{ eV}$$

ou 28,3 MeV

TESTE 17.7A Calcule a energia de ligação, em elétron-volts, de um núcleo de carbono-12.
[*Resposta*: 92,3 MeV]

TESTE 17.7B Calcule a energia de ligação molar, em elétron-volts, dos núcleos de urânio-235. A massa de um átomo de urânio é 235,0439 u.

A Figura 17.20 mostra a energia de ligação por núcleon, E_{lig}/A, dos elementos. O gráfico mostra que os núcleons estão mais fortemente ligados nos elementos próximos do ferro e do níquel. Essa energia de ligação elevada é uma das razões pelas quais o ferro e o níquel são tão abundantes em meteoritos e em planetas rochosos como a Terra. A energia de ligação por núcleon é menor para todos os demais nuclídeos. Podemos inferir que os núcleos dos átomos leves fiquem mais estáveis quando se "fundem" e que os núcleos pesados fiquem mais estáveis quando sofrem "fissão" e se dividem em núcleos mais leves.

FIGURA 17.20 Variação da energia de ligação nuclear por núcleon. A energia de ligação máxima por núcleon ocorre perto do ferro e do níquel. Seus núcleos possuem energia mais baixa do que os demais, porque estão mais fortemente ligados. (A linha vertical é E_{lig}/A.)

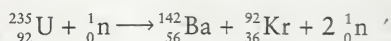
As energias de ligação nucleares são determinadas pela aplicação da fórmula de Einstein à diferença de massa entre o núcleo e seus componentes. O ferro e o níquel têm a energia de ligação mais alta por núcleon.

17.10 Fissão Nuclear

Em 1938, Lisa Meitner, Otto Hahn e Fritz Strassman perceberam que ao bombardear átomos pesados, como o urânio com nêutrons, eles podiam quebrar o átomo em fragmentos menores em reações de fissão e liberar quantidades enormes de energia. As usinas nucleares são agora fontes importantes de energia em muitas nações. No processo da fissão nuclear, o núcleo original quebra-se em dois, ou mais, núcleos menores e uma grande quantidade de energia é liberada. Podemos estimar a energia que seria liberada usando a equação de Einstein, como fizemos no Exemplo 17.5.

EXEMPLO 17.6 Cálculo da energia liberada durante a fissão

Quando os núcleos de urânio-235 são bombardeados com nêutrons, eles podem quebrar-se de várias maneiras, como esferas de vidro que se partem em fragmentos de tgamanhos diferentes. Em um dos processos, o urânio-235 forma bário-142 e criptônio-92:

$$^{235}_{92}\text{U} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{142}_{56}\text{Ba} + ^{92}_{36}\text{Kr} + 2\,^{1}_{0}\text{n}$$

Calcule a energia liberada (em joules) quando 1,0 g de urânio-235 sofre essa reação de fissão. As massas das partículas são: $^{235}_{92}U$, 235,04 u; $^{142}_{56}Ba$, 141,94 u; $^{92}_{36}Kr$, 91,92 u; n, 1,0087 u.

Observe que não cancelamos os nêutrons, embora eles apareçam em ambos os lados da equação. Como as equações das reações químicas elementares, as equações nucleares mostram o mecanismo do processo que está ocorrendo.

ESTRATÉGIA Se conhecemos a perda de massa, podemos encontrar a energia liberada usando a equação de Einstein. Portanto, devemos (1) calcular a massa total das partículas em cada lado da equação, (2) obter a diferença, (3) substituir a diferença na Eq. 6, (4) determinar o número de núcleos da amostra a partir de $N = m(\text{amostra})/m(\text{átomos})$ e, por fim, (5) multiplicar a energia liberada na fissão de um núcleo por esse número.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Calcule a massa dos produtos, $m(\text{produtos}) = m(\text{Ba}) + m(\text{Kr}) + 2m_n$.

$$m(\text{produtos}) = 141{,}92 + 91{,}92 + (2 \times 1{,}0087)\text{ u} = 235{,}86\text{ u}$$

Calcule a massa dos reagentes, $m(\text{reagentes}) = m(\text{U}) + m_n$.

$$m(\text{reagentes}) = 235{,}04 + 1{,}0087\text{ u} = 236{,}05\text{ u}$$

Etapa 2 Calcule a variação de massa

$$\Delta m = 235{,}86 - 236{,}05\text{ u} = -0{,}19\text{ u} = (-0{,}19\text{ u}) \times \frac{1{,}6605 \times 10^{-27}\text{ kg}}{1\text{ u}} = -(0{,}19 \times 1{,}6605) \times 10^{-27}\text{ kg}$$

Etapa 3 Calcule a variação de energia a partir de $\Delta E = \Delta mc^2$. Essa liberação de energia acompanha o processo de fissão de um núcleo.

$$\Delta E = (-0{,}19 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}\text{ kg}) \times (3{,}00 \times 10^{8}\text{ m·s}^{-1})^2 = -0{,}19 \times 1{,}6605 \times 10^{-27} \times (3{,}00 \times 10^{8})^2\text{ J}$$

Etapa 4 Encontre o número de átomos, N, em 1,0 g ($1{,}0 \times 10^{-3}$ kg) de urânio-235 a partir de $N = \dfrac{m(\text{amostra})}{m(\text{átomo})}$.

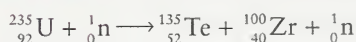
$$N = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}\text{ kg}}{(235{,}04\text{ u}) \times \left(\dfrac{1{,}6605 \times 10^{-27}\text{ kg}}{1\text{ u}}\right)} = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}}{235{,}04 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}}$$

Etapa 5 Calcule a variação total de energia a partir de $\Delta E(\text{total}) = N \times \Delta mc^2$.

$$\Delta E = \left(\frac{1{,}0 \times 10^{-3}}{235{,}04 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}}\right) \times (-0{,}19 \times 1{,}6605 \times 10^{-27} \times (3{,}00 \times 10^{8})^2\text{ J}) = -7{,}3 \times 10^{10}\text{ J}$$

Isto é, 73 GJ de energia são liberados, isto é, cerca de 1,3 milhões de vezes mais energia do que seria produzida pela queima de 1,0 g de metano, o componente principal do gás natural.

TESTE 17.8A Outra maneira de obter a fissão do urânio-235 é

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{135}_{52}Te + ^{100}_{40}Zr + ^{1}_{0}n$$

Calcule a variação de energia quando 1,0 g de urânio-235 sofre fissão por esse processo. As massas necessárias são $^{235}_{92}U$, 235,04 u; n, 1,0087 u; $^{135}_{52}Te$, 134,92 u; $^{100}_{40}Zr$, 99,92 u.

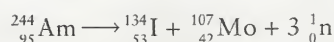
[*Resposta*: −77 GJ]

TESTE 17.8B Uma reação nuclear muito destrutiva é uma das muitas que ocorrem na bomba atômica de ^{235}U:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{138}_{56}Ba + ^{86}_{36}Kr + 12\ ^{1}_{0}n$$

Quanta energia é liberada quando 1,0 g de urânio-235 sofre fissão por esse processo? As massas adicionais necessárias são $^{138}_{56}Ba$, 137,91 u; $^{86}_{36}Kr$, 85,91 u.

A **fissão nuclear espontânea** ocorre quando as oscilações naturais de núcleos pesados fazem com que eles se quebrem em dois núcleos de massa semelhante (Fig. 17.21). Podemos pensar que o núcleo se distorce e adquire a forma de halteres e, então, quebra-se em dois núcleos menores. Um exemplo é a desintegração do amerício-244 em iodo e molibdênio:

$$^{244}_{95}Am \longrightarrow ^{134}_{53}I + ^{107}_{42}Mo + 3\ ^{1}_{0}n$$

A fissão não ocorre sempre da mesma forma. Por exemplo, os produtos de fissão do amerício-244 podem incluir outros isótopos de iodo e molibdênio, além de isótopos de outros elementos.

Nêutrons

(a) (b)

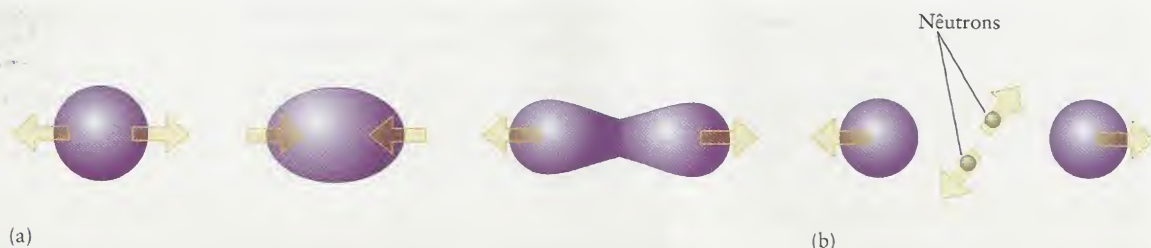



FIGURA 17.21 Na fissão nuclear espontânea as oscilações do núcleo pesado (a) provocam a divisão do núcleo, formando dois ou mais núcleos menores de massas semelhantes. (b) Aqui, dois nêutrons são liberados.

Rendimento da fissão

70 90 110 130 150

Número de massa, A

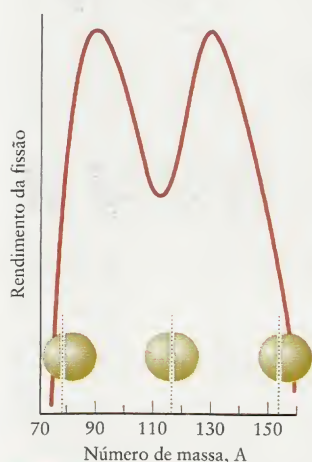



FIGURA 17.22 Rendimento da fissão do urânio-235. Observe que em sua maior parte os produtos de fissão estão nas regiões próximas de $A = 90$ e 130, e que relativamente poucos nuclídeos que correspondem à fissão simétrica, (A próximo de 117) se formam.

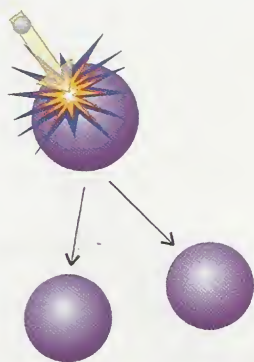
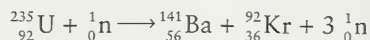



FIGURA 17.23 Na fissão nuclear induzida, o impacto de um nêutron incidente provoca a divisão do núcleo.

Mais de 200 isótopos de 35 diferentes elementos foram identificados entre os produtos de fissão do urânio-235, a maior parte com números de massa próximos de 90 ou 130 (Fig. 17.22).

A **fissão nuclear induzida** é a fissão causada pelo bombardeamento de núcleos pesados com nêutrons (Fig. 17.23). O núcleo quebra-se em dois fragmentos quando atingido por um projétil. Os núcleos que podem sofrer fissão induzida são chamados de **fissionáveis**. Para a maior parte dos núcleos, a fissão só ocorre se os nêutrons que colidem viajam com rapidez suficiente para atingir os núcleos e quebrá-los pelo impacto. O urânio-238 sofre fissão por esse mecanismo. Os **núcleos físseis**, porém, são os núcleos que podem quebrar-se, mesmo com nêutrons lentos. Eles incluem o urânio-235, o urânio-233 e o plutônio-239, que são os combustíveis de usinas nucleares.

Após a indução da fissão nuclear, as reações continuam a ocorrer mesmo se o suprimento de nêutrons for interrompido, desde que a fissão produza mais nêutrons. Essa fissão auto-sustentada ocorre nos átomos de urânio-235, que sofre numerosos processos de fissão, inclusive

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{141}_{56}Ba + ^{92}_{36}Kr + 3\,^{1}_{0}n$$

Se os três nêutrons produzidos se chocam com três outros núcleos físseis, após o ciclo seguinte de fissão, existirão nove nêutrons que podem induzir a fissão em mais nove núcleos. Na linguagem da Seção 13.9, os nêutrons são *propagadores* de uma reação em cadeia ramificada (Fig. 17.24).

Os nêutrons produzidos em reações em cadeia movem-se em alta velocidade e a maior parte escapa para a vizinhança sem colidir com outros núcleos físseis. Entretanto, se um número de núcleos de urânio suficientemente grande estiver presente na amostra, muitos nêutrons podem ser capturados para sustentar a reação em cadeia. Neste caso, existe uma **massa crítica**, isto é, uma massa de material físsil acima da qual poucos nêutrons escapam da amostra e a reação de fissão em cadeia se sustenta. Se uma amostra é **supercrítica**, isto é, a massa está acima do valor crítico, a reação é, além de auto-sustentada, difícil de controlar e pode tornar-se explosiva. A massa crítica para uma esfera sólida de plutônio puro com densidade normal é aproximadamente 15 kg, uma esfera do tamanho de um pequeno melão. A massa crítica é menor se o metal for comprimido pela detonação de um explosivo convencional em volta dele. A massa crítica pode chegar a 5 kg para o plutônio muito comprimido. Uma amostra cuja massa é inferior à massa crítica para sua densidade é chamada de **subcrítica**.

Em uma arma nuclear, o material físsil é inicialmente subcrítico. O desafio é produzir rapidamente uma massa supercrítica, para que a reação em cadeia possa ocorrer uniformemente através de todo o metal. O estado supercrítico pode ser conseguido pelo arremesso de dois blocos subcríticos, um em direção ao outro (como foi feito com a bomba jogada em Hiroshima), ou pela implosão de uma única massa subcrítica (a técnica usada na bomba que destruiu Nagasaki). Um forte emissor de nêutron, tipicamente o polônio, ajuda a iniciar a reação em cadeia.

A fissão explosiva não pode ocorrer em um reator nuclear, porque o combustível não é denso o suficiente. Em vez disso, os reatores sustentam uma reação em cadeia muito mais lenta e controlada, atráves do uso eficiente de uma fonte limitada de nêutrons e da diminuição de sua velocidade. O combustível é moldado em longos bastões e introduzido em um **moderador**, uma substância que diminui a velocidade dos nêutrons quando eles passam entre os bastões combustível. Os nêutrons mais lentos têm probabilidade maior de colisão com um núcleo (Fig. 17.25). Os nêutrons lentos cumprem três papéis significativos: eles não induzem a fissão de materiais fissionáveis (distintamente dos físseis), eles são mais efetivamente absorvidos pelo urânio-235, que é físsil, e eles são mais facilmente controlados. O primeiro moderador usado foi a grafita. A água pesada, D_2O, também é um moderador efetivo de

nêutrons, mas os reatores de água leve (LWR) usam a água comum como moderador. Eles são o tipo mais comum dentre os reatores nucleares em operação nos Estados Unidos (Fig. 17.26).

Se a velocidade da reação em cadeia exceder um determinado nível, o reator também se aquecerá e começará a fundir. As hastes de controle – feitas de elementos que absorvem nêutrons, como o boro ou o cádmio, e que são inseridas entre as hastes de combustível – ajudam a controlar o número de nêutrons disponíveis e a velocidade da reação nuclear.

Um dos muitos problemas da energia nuclear é a disponibilidade de combustível: as reservas de urânio-235 são somente cerca de 0,7% do urânio-238 não-físsil e a separação dos isótopos é cara (Seção 17.12). Uma solução é sintetizar nuclídeos físseis a partir de outros elementos. Em um **reator regenerador**, um reator usado para criar combustível nuclear, os nêutrons não são moderados. Suas velocidades elevadas provocam a formação de urânio-235 e também uma certa quantidade de plutônio-239, físsil, que pode ser usado como combustível (ou em ogivas nucleares). Entretanto, os reatores regeneradores são de operação mais perigosa do que as usinas nucleares. Eles funcionam em níveis muito altos de calor e as reações rápidas exigem um grau de controle muito superior ao de um reator usado para a geração de energia nuclear. Devido às preocupações com a segurança, seu uso é controverso.

A energia nuclear pode ser obtida mediante um arranjo para que a reação nuclear em cadeia ocorra com uma massa crítica de material físsil, com nêutrons como propagadores de cadeia. Um moderador é usado para reduzir a velocidade dos nêutrons nos reatores que usam material físsil.

Por que é necessário utilizar bastões de controle nos reatores nucleares quando reações em cadeia estão acontecendo?

Produtos de fissão

FIGURA 17.24 Uma reação em cadeia auto-sustentada, na qual os nêutrons são os propagadores de cadeia; ocorre quando a fissão induzida produz mais de um nêutron por evento de fissão. Os nêutrons assim produzidos estimulam a fissão em outros núcleos.

Animação Figura 17.24 Reação nuclear em cadeia — Media Link

17.11 Fusão Nuclear

Embora os reatores de fissão não gerem poluição química, produzem resíduos radioativos muito perigosos. Existe, entretanto, um outro tipo de reação nuclear que está sendo estudado para a geração de energia, é essencialmente livre de resíduos radioativos de vida longa e cujo combustível é abundante e facilmente extraído da água do mar. A reação é a fusão dos núcleos de hidrogênio para formar núcleos de hélio.

Pode-se ver, no gráfico da Figura 17.20, que a energia de ligação nuclear aumenta muito dos elementos leves, como o deutério, para os elementos mais pesados vizinhos. Isso significa que energia é liberada quando os núcleos de hidrogênio se fundem para produzir os núcleos daqueles elementos. Infelizmente, a forte repulsão elétrica entre prótons torna difícil que eles se aproximem o suficiente para que ocorra a fusão. Os núcleos dos isótopos mais pesados do hidrogênio fundem-se mais facilmente porque os nêutrons adicionais contribuem para a força intensa e ajudam a capturar os prótons que se aproximam. Para conseguir a elevada energia cinética necessária para uma colisão bem-sucedida, os reatores de fusão têm de operar em temperaturas acima de 10^8 K.

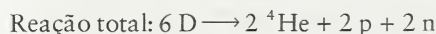
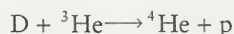
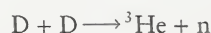
Um dos esquemas de fusão usa o deutério (D) e o trítio (T) na seguinte seqüência de reações nucleares:

$$\mathrm{D + D \longrightarrow {}^{3}He + n}$$

$$\mathrm{D + D \longrightarrow T + p}$$

$$\mathrm{D + T \longrightarrow {}^{4}He + n}$$

$$\mathrm{D + {}^{3}He \longrightarrow {}^{4}He + p}$$

$$\text{Reação total: } \mathrm{6\,D \longrightarrow 2\ {}^{4}He + 2\,p + 2\,n}$$

A reação total libera 3×10^8 kJ por grama de deutério consumido. Essa energia corresponde à energia gerada pela Represa Hoover, uma represa de porte médio, operando na capacidade máxima por aproximadamente uma hora. O trítio adicional é fornecido para facilitar o processo. Como o trítio tem abundância natural muito baixa e é radioativo, ele é gerado no bombardeamento de lítio-6 com nêutrons na região próxima da zona da reação:

$$\mathrm{{}^{6}Li + n \longrightarrow T + {}^{4}He}$$

Vapor para a turbina
Gerador de vapor
Trocador de calor
Bastões de controle
Vaso de pressão
Da turbina
Quente
Núcleo
Frio
Bomba
Vaso de contenção

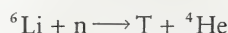



FIGURA 17.25 Diagrama esquemático de um tipo de reator nuclear no qual a água age como moderador da reação nuclear. Neste reator de água pressurizada (PWR), o resfriamento e feito com água sob pressão. As reações de fissão produzem calor, que ferve a água no gerador de vapor. O vapor resultante gira as turbinas que geram eletricidade.

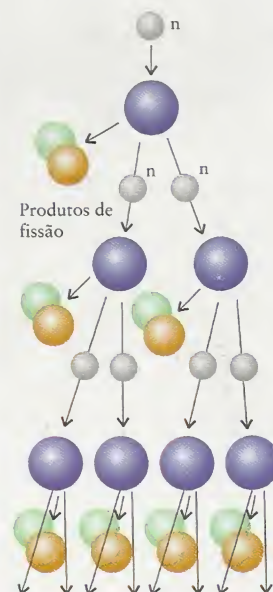



FIGURA 17.26 O núcleo de um reator que usa água leve (LWR) de uma usina de energia nuclear opera imerso em água.

A fusão nuclear é muito difícil de ser obtida, porque os núcleos carregados devem ser arremessados uns contra os outros com energia cinética extremamente alta. Um modo de acelerar os núcleos a velocidades suficientemente elevadas é aquecê-los com uma explosão de fissão: este método é usado para produzir uma **explosão termonuclear**, uma explosão devida à fusão nuclear. Nas "bombas de hidrogênio", uma bomba de fissão (usando urânio ou plutônio) dispara uma bomba de fusão de lítio-6. As bombas de fusão podem ter capacidade destrutiva variável, porque não há massa crítica a ser mantida. As bombas de fusão mais comuns têm capacidade destrutiva 200 vezes maior do que as bombas de fissão que foram jogadas sobre as cidades de Hiroshima e Nagasaki, no Japão, no fim da Segunda Guerra Mundial.

Uma abordagem mais construtiva da fusão nuclear – que consegue a liberação controlada da energia nuclear – envolve o aquecimento de um **plasma**, ou gás ionizado, pela passagem de uma corrente elétrica. Fortes campos magnéticos evitam que os íons de alta velocidade do plasma atinjam as paredes do reator. Este método de obtenção de fusão é objeto de intensa pesquisa e está começando a mostrar resultados (Fig. 17.27).

A fusão nuclear utiliza a energia liberada pela fusão de núcleos leves para formar núcleos mais pesados.

17.12 Química da Energia Nuclear

A Química é a chave para o uso seguro da energia nuclear. Ela é usada na preparação do combustível, na recuperação de importante produtos de fissão e na remoção segura ou na utilização dos resíduos nucleares.

O urânio é o combustível dos reatores nucleares. Seu mineral mais importante é a *pechblenda*, UO_2 (Fig. 17.28), obtida, em parte, de minas no Novo México e em Wyoming, Estados Unidos. O urânio é refinado para reduzir o minério a metal, e **enriquecê-lo**, isto é, aumentar a abundância de um isótopo específico – neste caso, o urânio-235. A abundância natural do urânio-235 é aproximadamente 0,7%. Para uso em um reator nuclear, essa fração dever ser aumentada para aproximadamente 3%.

O procedimento de enriquecimento utiliza a pequena diferença de massa entre os hexafluoretos de urânio-235 e de urânio-238 para separá-los. O primeiro procedimento a ser desenvolvido é a transformação do urânio em hexafluoreto de urânio, UF_6, que pode ser vaporizado facilmente. A diferença entre as velocidades de efusão dos dois fluoretos isotópicos é usada então para separá-los. Segundo a lei de efusão de Graham (velocidade de efusão $\propto 1/(\text{massa molar})^{1/2}$; Seção 4.12), as velocidades de efusão do $^{235}UF_6$ (massa molar, 349,0 $g\cdot mol^{-1}$) e $^{238}UF_6$ (massa molar, 352,1 $g\cdot mol^{-1}$) devem estar na razão

$$\frac{\text{Razão de efusão } ^{235}UF_6}{\text{Razão de efusão } ^{238}UF_6} = \sqrt{\frac{352{,}1}{349{,}0}} = 1{,}004$$

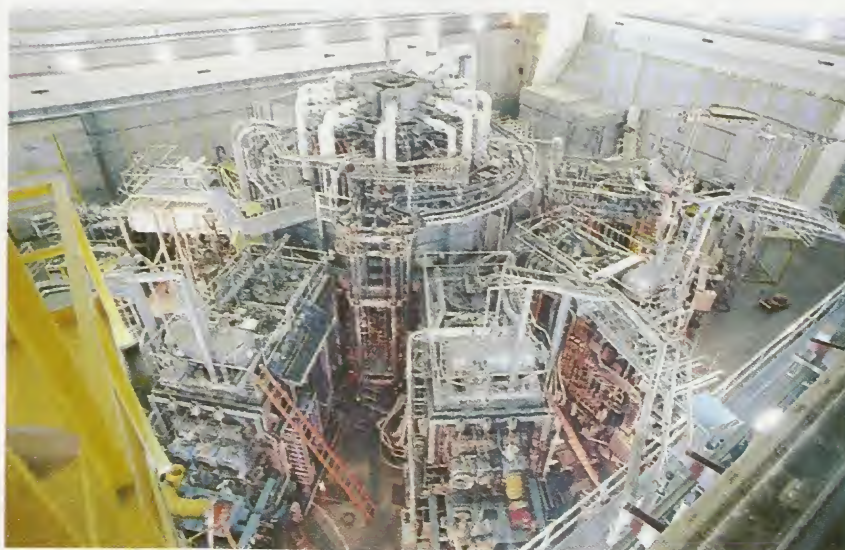



FIGURA 17.27 A pesquisa em fusão nuclear controlada está sendo desenvolvida em diversos países. Vemos aqui o reator Tokomak experimental de fusão do Princeton Plasma Physics Laboratory.

Como a relação é tão próxima de 1, o vapor deve efundir repetidamente através de barreiras porosas formadas por telas com grande número de pequenos orifícios. Na prática, isso tem de ocorrer milhares de vezes.

Como o processo de efusão é tecnicamente complexo e utiliza grande quantidade de energia, os cientistas e os engenheiros continuam a pesquisar procedimentos alternativos de enriquecimento. Um deles utiliza centrífugas em que as amostras de vapor de hexafluoreto de urânio giram em velocidades muito altas. A rotação faz com que as moléculas de $^{238}UF_6$, mais pesadas, sejam jogadas para fora e possam ser coletadas na forma de um sólido nas peças externas do rotor, deixando uma proporção mais elevada de $^{235}UF_6$ no material próximo do eixo do rotor, de onde ele pode ser removido.

Depois do uso, o combustível nuclear ainda é radioativo. Ele é formado por uma mistura de urânio e produtos de fissão. Os resíduos do reator nuclear podem ser processados e uma certa quantidade reutilizada, mas a percentagem processada depende do preço do urânio. Quando o preço é baixo, como era no fim dos anos 90, a maior parte dos resíduos nucleares é armazenada para processamento posterior.

O processamento dos resíduos nucleares é complexo. O urânio-235 remanescente deve ser recuperado, o plutônio produzido deve ser extraído e os produtos de fissão, de pouca utilidade, mas ainda radioativos, devem ser armazenados com segurança (Fig. 17.29). Os produtos de fissão muito radioativos (HRF) dos bastões de combustível nuclear utilizados devem ser armazenados até que seu nível de radioatividade deixe de ser perigoso (cerca de 10 meias-vidas). Geralmente, eles são enterrados, mas mesmo o enterro de resíduos radioativos não está livre de problemas. Os cilindros de metal usados no armazenamento podem se corroer e liberar resíduos radioativos líquidos que podem atingir fontes de água potável (Fig.17.30). O vazamento pode ser reduzido pela incorporação dos produtos de HRF em um vidro – um sólido formado por uma rede complexa de átomos de silício e de oxigênio. Os produtos de fissão são, geralmente, óxidos do tipo que forma um dos componentes do vidro – eles formam retículos (veja a Seção 14.21), isto é, eles ajudam a formar uma rede relativamente desordenada de Si—O, ao invés de induzir a cristalização em uma rede ordenada de átomos. A cristalização é perigosa porque as regiões cristalinas facilmente se rompem e poderiam deixar o material radioativo incorporado exposto à umidade. A água poderia dissolvê-los e carregá-los para fora da área de armazenamento. Uma alternativa é incorporar os resíduos radioativos em materiais cerâmicos. Um exemplo é Synroc, um material cerâmico à base de titanatos que pode incorporar os resíduos radioativos em sua rede cristalina.

O urânio é extraído por uma série de reações que levam ao hexafluoreto de urânio. Os isótopos são então separados por vários procedimentos. Alguns resíduos radioativos são atualmente convertidos em vidros ou materiais cerâmicos para serem armazenados no subsolo.

FIGURA 17.28 A pechblenda é um minério comum de urânio. É uma variedade de uranita, UO_2.

FIGURA 17.29 Recipientes com altos níveis de resíduos, inclusive césio-137 e estrôncio-90, brilham sob uma camada protetora de água. Se os recipientes não estivessem protegidos, a radiação que eles emitem seria grande o bastante para provocar a morte em cerca de 4 s.

FIGURA 17.30 Este tambor com resíduos radioativos, de 35 anos de idade, sofreu corrosão e o material radioativo vazou para o solo. O tambor estava armazenado em um dos depósitos de resíduos nucleares do laboratório de manufatura e pesquisa nucleares do Departamento de Energia, em Hanford, Washington, Estados Unidos. Diversos depósitos deste laboratório foram seriamente contaminados.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Escrever, completar e balancear as equações nucleares (Exemplos 17.1 e 17.2).
- ❑ 2 Usar a banda de estabilidade para predizer os tipos de decaimento mais prováveis de um determinado núcleo radioativo (Teste 17.3).
- ❑ 3 Distinguir as radiações α, β e γ por sua resposta a um campo elétrico, seu poder de penetração e sua eficiência biológica relativa (Seções 17.1 e 17.6).
- ❑ 4 Predizer a quantidade de amostra radioativa restante após um certo período de tempo, levando em conta a constante de decaimento ou meia-vida da amostra (Exemplo 17.3).
- ❑ 5 Usar a meia-vida de um isótopo para determinar a idade de um objeto (Exemplo 17.4).
- ❑ 6 Calcular a energia de ligação nuclear de um dado nuclídeo (Exemplo 17.5).
- ❑ 7 Calcular a energia liberada durante uma reação nuclear (Exemplo 17.6).
- ❑ 8 Estabelecer a diferença entre fissão nuclear e fusão nuclear e predizer que nuclídeos sofrerão cada tipo de processo (Seções 17.10 e 17.11).
- ❑ 9 Descrever alguns modos de armazenamento dos resíduos radioativos (Seção 17.12).

EXERCÍCIOS

Lembre-se de que o símbolo SI para 1 ano é 1a e que ele aceita os prefixos numéricos habituais, como em 1 ka = 10^3 a e 1 Ga = 10^9 a.

Os exercícios marcados com C *exigem cálculo avançado.*

Estabilidade Nuclear

17.1 Calcule o comprimento de onda e a energia por mol dos fótons da radiação γ de freqüência: (a) $5,3 \times 10^{20}$ Hz; (b)$4,7 \times 10^{22}$ Hz; (c) $2,8 \times 10^{21}$ Hz; (d) $6,5 \times 10^{19}$ Hz.

17.2 Calcule a freqüência e o comprimento de onda da radiação γ emitida em conseqüência do rearranjo dos núcleons em um único núcleo filho pela energia (a) $9,6 \times 10^{-13}$ J; (b) $2,2 \times 10^{-14}$ J; (c) $4,7 \times 10^{-16}$ kJ; (d) $3,8 \times 10^{-16}$ kJ.

17.3 Quando os núcleons se rearranjam nos seguintes núcleos filhos, a energia varia na quantidade dada e é emitido um raio γ. Determine a freqüência e o comprimento de onda do raio γ em cada caso: (a) cobalto-60, 1,33 MeV; (b) arsênio-80, 1,64 MeV; (c) ferro-59, 1,10 MeV. (1 MeV = $1,602 \times 10^{-13}$ J).

17.4 Determine a freqüência e o comprimento de onda do raio γ emitido no decaimento dos seguintes nuclídeos: (a) carbono-15, 5,30 MeV; (b) escândio-50, 0,26 MeV; (c) bromo-87, 5,4 MeV. (1 MeV = $1,602 \times 10^{-13}$ J).

Decaimento Radioativo

17.5 Escreva a equação nuclear balanceada de cada um dos decaimentos seguintes: (a) decaimento β^-do trítio; (b) decaimento β^-do ítrío-83; (c) decaimento β^+ do criptônio-87; (d) decaimento α protactínio-225.

17.6 Escreva a equação nuclear balanceada de cada um dos decaimentos seguintes: (a) decaimento β^-do actínio-228; (b) decaimento α do radônio-212; (c) decaimento α do frâncio-221; (d) captura de um elétron pelo protactínio-230.

17.7 Escreva a equação nuclear balanceada de cada um dos decaimentos seguintes: (a) decaimento β^+ do boro-8; (b) decaimento β^-do níquel-63; (c) decaimento α do ouro-185; (d) captura de um elétron pelo berílio-7.

17.8 Escreva a equação nuclear balanceada de cada um dos decaimentos seguintes: (a) desintegração β^-do urânio-233; (b) emissão de próton do cobalto-56; (c) desintegração β^+ do hólmio-158; (d) decaimento α do polônio-212.

17.9 Diga que partícula foi emitida e escreva a equação nuclear balanceada de cada uma das seguintes transformações nucleares: (a) sódio-24 a magnésio-24; (b) ^{128}Sn a ^{128}Sb; (c) lantânio-140 a bário-140; (d) ^{228}Th a ^{224}Ra.

17.10 Diga que partícula foi emitida e escreva a equação nuclear balanceada de cada uma das seguintes transformações nucleares: (a) carbono-14 a nitrogênio-14; (b) neônio-19 a flúor-19; (c) ouro-188 a platina-188; (d) urânio-229 a tório-225.

17.11 Complete as seguintes equações de reações nucleares:

(a) $^{11}B + ? \rightarrow 2\,n + {}^{13}N$

(b) $? + D \rightarrow n + {}^{36}Ar$

(c) $^{96}Mo + D \rightarrow ? + {}^{97}Tc$

(d) $^{45}Sc + n \rightarrow \alpha + ?$

17.12 Escreva a equação nuclear balanceada do decaimento radioativo de cada um dos seguintes nuclídeos: (a) ^{74}Kr, emissão β^+; (b) ^{174}Hf, emissão α; (c) ^{98}Tc, emissão β^-; (d) ^{41}Ca, captura de um elétron.

Padrão de Estabilidade Nuclear

17.13 Os seguinte nuclídeos estão fora da banda de estabilidade. Diga o tipo de decaimento preferencial de cada um deles, decaimento β, decaimento β^+ ou decaimento α, e identifique o núcleo filho: (a) cobre-68; (b) cádmio-103; (c) berquélio-243; (d) dúbnio-260.

17.14 Os seguinte nuclídeos estão fora da banda de estabilidade. Diga o tipo de decaimento preferencial de cada um deles, decaimento β, decaimento β^+ ou decaimento α, e identifique o núcleo filho: (a) cobre-60; (b) xenônio-140; (c) amerício-246; (d) netúnio-240.

17.15 Identifique os nuclídeos filhos em cada etapa do decaimento radioativo do urânio-235, se a série de emissões de partículas é α, β, α, β, α, α, α, β, α, β, α. Escreva a reação nuclear balanceada de cada etapa.

17.16 O netúnio-237 sofre a seguinte seqüência de decaimentos radioativos: α, β, α, α, β, α, α, αβ, α, β. Escreva a equação nuclear balanceada de cada etapa.

Nucleossíntese

17.17 Complete as seguintes equações nucleares:

(a) ${}^{14}_{7}N + ? \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}p$

(b) $? + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{249}_{97}Bk + {}^{0}_{-1}e$

(c) ${}^{243}_{95}Am + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{244}_{96}Cm + ? + \gamma$

(d) ${}^{13}_{6}C + {}^{1}_{0}n \rightarrow ? + \gamma$

17.18 Complete as seguintes equações nucleares:

(a) $? + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{21}_{11}Na + \gamma$

(b) ${}^{1}_{1}H + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{2}_{1}H + ?$

(c) ${}^{15}_{7}N + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{12}_{6}C + ?$

(d) ${}^{20}_{10}Ne + ? \rightarrow {}^{24}_{12}Mg + \gamma$

17.19 Complete as seguintes equações nucleares de transmutações nucleares:

(a) ${}^{20}_{10}Ne + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow ? + {}^{16}_{8}O$

(b) ${}^{20}_{10}Ne + {}^{20}_{10}Ne \rightarrow {}^{16}_{8}O + ?$

(c) ${}^{44}_{20}Ca + ? \rightarrow \gamma + {}^{48}_{22}Ti$

(d) ${}^{27}_{13}Al + {}^{2}_{1}H \rightarrow ? + {}^{28}_{13}Al$

17.20 Complete as seguintes equações nucleares de transmutações nucleares:

(a) $? + \gamma \rightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{20}_{10}Ne$

(b) ${}^{44}_{22}Ti + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{0}_{+1}e + ?$

(c) ${}^{241}_{95}Am + ? \rightarrow 4\,{}^{1}_{0}n + {}^{248}_{100}Fm$

(d) $? + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{244}_{96}Cm$

17.21 Escreva uma equação nuclear para cada um dos seguintes processos: (a) oxigênio-17 produzido pelo bombardeamento de nitrogênio-14 com partículas α; (b) amerício-240 produzido pelo bombardeamento do plutônio-239 com nêutrons.

17.22 Escreva uma equação nuclear para cada uma das seguintes transformações: (a) ^{257}Rf produzido pelo bombardeamento de califórnio-245 com núcleos de carbono-12; (b) a primeira síntese de ^{266}Mt pelo bombardeamento de bismuto-209 com núcleos de ferro-58. Sabendo que o primeiro decaimento do meitnério é uma emissão α, qual é o núcleo filho?

17.23 Qual seria o nome sistemático e o símbolo atômico de: (a) o elemento 134; (b) o elemento 145; (c) o elemento 201?

17.24 Qual seria o nome sistemático e o símbolo atômico de: (a) o elemento 117; (b) o elemento 129; (c) o elemento 222?

Radiação Nuclear

17.25 A atividade de uma determinada fonte radioativa é $4,7 \times 10^5$ Bq. Expresse essa atividade em curies.

17.26 A atividade de uma amostra que contém carbono-l4 é 10,7 Bq. Expresse essa atividade em microcuries.

17.27 Determine o número de desintegrações por segundo de fontes radioativas com as seguintes atividades: (a) 2,5μCi; (b) 142 Ci; (c) 7,2 mCi.

17.28 Um determinado contador Geiger responde por só 1 em cada 1.000 eventos radioativos de uma amostra. Calcule a atividade de cada fonte radioativa em curies, sabendo dos seguintes resultados: (a)591 estalos em 100. s; (b) $2,7 \times 10^4$ estalos em 1,5 h; (c) 159 estalos em 1,0 min.

17.29 Uma amostra de 1,0 kg absorve uma energia de 1,0 J como resultado da exposição à radiação β. Calcule a dose em rads e a dose equivalente em rems e em sieverts.

17.30 Uma amostra de 5,0 g do tecido muscular absorve 2,0 J de energia como resultado da exposição à radiação α. Calcule a dose em rads e a dose equivalente em rems e em sieverts.

17.31 Alguém é exposto a uma fonte de radiação β na velocidade de dose de $1{,}0\ rad \cdot d^{-1}$. Sabendo que a náusea começa após uma dose equivalente a aproximadamente 100 rem, após que período esse sintoma da doença da radiação deve aparecer?

17.32 Alguém é exposto a uma fonte de radiação α na velocidade de dose de $2{,}0\ mrad \cdot d^{-1}$. Sabendo que a náusea começa após uma dose equivalente a aproximadamente 100 rem, após que período esse sintoma da doença da radiação deve aparecer?

Velocidade de Decaimento Nuclear

17.33 Determine a constante de decaimento de: (a) o trítio, $t_{1/2}$ = 12,3 a; (b) lítio-8, $t_{1/2}$ = 0,84 s; (c) nitrogênio-13, $t_{1/2}$ = 10,0 min.

17.34 Determine a meia-vida de: (a) potássio-40, $k = 5{,}3 \times 10^{-10}\ a^{-1}$; (b) cobalto-60, $k = 0{,}132\ a^{-1}$; (c) nobélio-255, $k = 3{,}85 \times 10^{-3}\ s^{-1}$.

17.35 Estime a atividade de uma fonte de cobalto-60 de 4,4 Ci, $t_{1/2}$ = 5,26 a, após 50 a.

17.36 A atividade de uma fonte de estrôncio-90 é $3{,}0 \times 10^4$ Bq. Qual é a sua atividade após 50 a?

17.37 (a) Qual é a percentagem remanescente de uma amostra de carbono-l4 após 2,00 ka? (b) Determine a percentagem remanescente de uma amostra de trítrio após 11,0 a.

17.38 (a) Qual é a percentagem remanescente de uma amostra de estrôncio-90 após 7,5 a? (b) Determine a percentagem remanescente de uma amostra de iodo-131 após 7,0 d.

17.39 (a) Que fração da atividade original do ^{238}U permanece após 4,5 Ga (1 Ga = 10^9 a)? (b) O potássio-40, que se presume existir desde a formação da Terra, é usado para a datação de minerais. Se três quintos do potássio-40 original existe em uma rocha, quantos anos tem a rocha?

17.40 (a) Uma amostra de criptônio-85 ($t_{1/2}$ = 10,8 a) é liberada na atmosfera. Que fração do criptônio-85 permanece após 50,0 a? (b) Um pedaço de madeira, encontrado em uma escavação arqueológica, tem atividade de carbono-l4 igual a 75% da atividade do carbono-l4 recente. Quantos anos tem o pedaço de madeira?

17.41 Uma amostra de 250. mg de carbono de uma vestimenta encontrada na escavação de uma tumba antiga na Núbia, sofre $1{,}5 \times 10^3$ desintegrações em 10,0 horas. Se 1,00 g de uma amostra recente de carbono mostra 921 desintegrações por hora, quantos anos tem a roupa?

17.42 Uma amostra recente de 1,00 g de carbono mostra 921 desintegrações por hora. Se 1,00 g de uma amostra de carvão encontrada na escavação arqueológica de uma caverna de pedra calcária na Eslovênia mostra $5{,}5 \times 10^3$ desintegrações em 24,0 h, qual é a idade da amostra de carvão?

17.43 Use a lei do decaimento radioativo para determinar a atividade de: (a) 1,0 mg de uma amostra de radio-226 ($t_{1/2}$ = 1,60 ka); (b) 2,0 mg de uma amostra de estrôncio-90 ($t_{1/2}$ = 28,1 a); (c) 0,43 mg de uma amostra de promécio-l47 ($t_{1/2}$ = 2,6 a). A massa de cada nuclídeo em unidades de massa atômica (u) é igual a seu número de massa, com dois algarismos significativos.

17.44 Use a lei da decaimento radioativo para determinar a atividade de: (a) 1,0 g de uma amostra de $^{235}UO_2$ ($t_{1/2} = 7{,}1 \times 10^8$ a; (b) 1,0 g de uma amostra de cobalto que contém 1,0% de ^{60}Co ($t_{1/2}$ = 5,26 a); (c) 5,0 mg de uma amostra de tálio-200 ($t_{1/2}$ = 26,1 h). A massa de cada nuclídeo em unidades de massa atômica (u) é igual a seu número de massa, com dois algarismos significativos.

17.45 A atividade de uma fonte de iodo-131 ($t_{1/2}$ = 8,05 d), usada no monitoramento da função da glândula tireóide, é 500. Bq. Quanto tempo ela terá antes que sua atividade seja igual a 10,0 desintegrações por segundo?

17.46 Uma amostra de férmio-244 ($t_{1/2}$ = 3,3 ms) com atividade igual a 0,10 mCi foi produzida em um reator nuclear. Qual será a atividade do ^{244}Fm após 1,0 s?

17.47 (a) Uma amostra de fósforo-32 tem atividade inicial de 58 contagens por segundo. Depois de 12,3 dias, a atividade caiu para 32 contagens por segundo. Qual é a meia-vida do fósforo-32? (b) Se fósforo-32 for usado em um experimento de monitoração do consumo de fósforo por plantas, que fração do nuclídeo permanecerá após 30. d?

17.48 Uma fonte de cobalto-60 adquirida para a radioterapia de pacientes com câncer tem atividade igual a 1,20 Ci. Qual será a atividade da amostra após 5,0 a?

17.49 1,40 g de uma amostra que contém cobalto radioativo foi mantida por 2,50 a, após o que descobriu-se que ela continha 0,266 g de ^{67}Co. A meia-vida do ^{67}Co é 5,27 a. Que percentagem em massa da amostra original era ^{67}Co?

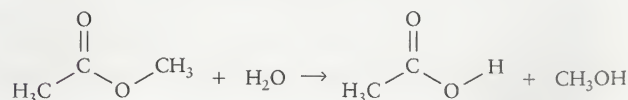
17.50 Uma amostra radioativa contém $3{,}25 \times 10^{18}$ átomos de um nuclídeo que decai com a velocidade de $3{,}4 \times 10^{13}$ desintegrações por 15 minutos. (a) Que percentagem de nuclídeo terá decaído após 150 d? (b) Quantos átomos do nuclídeo permanecerão na amostra? (c) Qual é a meia-vida do nuclídeo?

17.51 [C] Um isótopo radioativo X, com meia-vida de 27,4 d, decai a um outro isótopo radioativo, Y, com meia-vida de 18,7 d. Este último decai a um isótopo estável, Z. Estabeleça e resolva as leis de velocidade das quantidades dos dois nuclídeos em função do tempo e lance seus resultados em um gráfico.

17.52 [C] Suponha que o nuclídeo Y do Exercício 17.51 é necessário para a pesquisa médica e que 2,00 g do nuclídeo X foi fornecido no tempo t = 0. Em que momento, Y será o mais abundante na amostra?

Usos dos Radioisótopos

17.53 Um químico gostaria de estudar o mecanismo da reação da hidrólise de um composto orgânico, o acetato de metila:

$$H_3C{-}C({=}O){-}O{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow H_3C{-}C({=}O){-}O{-}H + CH_3OH$$

A questão é se o átomo de oxigênio presente no metanol produzido vem do acetato de metila inicial ou da água adicionada. Proponha um experimento que use isótopos e permita determinar a origem do átomo de oxigênio.

17.54 Não é possível medir diretamente o volume de sangue de um animal sem sacrificá-lo. Sugira um método não-destrutivo de determinação do volume de sangue usando radioisótopos.

17.55 O que você esperaria que acontecesse com a freqüência vibracional da ligação C–H do metano se os átomos de hidrogênio, normalmente presentes como ^{1}H fossem substituídos por ^{2}H? Veja a Técnica Principal 1, Espectroscopia de Infravermelho.

17.56 A água normal, H_2O, é necessária para a vida, mas a água pesada, D_2O, é tóxica. Sugira uma razão para essa diferença. O pK_a do óxido de deutério é 14,955, em 25°C.

Energia Nuclear

17.57 Calcule a energia em joules equivalente a: (a) 1,0 g de matéria; (b) 1 elétron; (c) 1,0 pg de matéria; (d) um próton.

17.58 Calcule a energia em joules equivalente a: (a) 1,0 kg de matéria; (b) 1,00 lb de matéria (1 lb = 454 g); (c) um nêutron; (d) um átomo de hidrogênio.

17.59 O Sol emite energia radiante na velocidade de $3{,}9 \times 10^{26}$ $J \cdot s^{-1}$. Qual é a velocidade de perda de massa do Sol (em quilogramas por segundo)?

17.60 (a) Na reação de fusão $6\,D \rightarrow 2\,^{4}He + 2\,^{1}H + 2n$, 3×10^{8} kJ de energia são liberados por uma certa massa de deutério. Qual é a perda de massa na reação (em gramas)? (b) Qual foi a massa de deutério convertida? A massa molar do deutério é 2,014 $g.mol^{-1}$.

17.61 Calcule a energia de ligação por núcleon em ($J \cdot núcleon^{-1}$) para: (a) ^{62}Ni, 61,928 346 u; (b) ^{239}Pu, 239,0522 u; (c) ^{2}H, 2,0141 u; (d) ^{3}H, 3,016 05 u. (e) Qual é o nuclídeo mais estável? (1 u = $1{,}6605 \times 10^{-27}$ kg).

17.62 Calcule a energia de ligação por núcleon ($J \cdot núcleon^{-1}$) para: (a) ^{98}Mo, 97,9055 u; (b) ^{151}Eu, 150,9196 u; (c) ^{56}Fe, 55,9349 u; (d) ^{232}Th, 232,0382 u. (e) Qual é o nuclídeo mais estável? (1 u = $1{,}6605 \times 10^{-27}$ kg).

17.63 Calcule a energia liberada por grama de material inicial na reação de fusão representada por cada uma das seguintes equações. (1 u = $1{,}6605 \times 10^{-27}$ kg.)

(a) $D + D \rightarrow {}^{3}He + n$ (D, 2,0141 u; ^{3}He, 3,0160 u)

(b) $^{3}He + D \rightarrow {}^{4}He + {}^{1}H$ (^{1}H, 1,0078 u; ^{4}He, 4,0026 u)

(c) $^{7}Li + {}^{1}H \rightarrow 2\,^{4}He$ (^{7}Li, 7,0160 u)

(d) $D + T \rightarrow {}^{4}He + n$ (T, 3,0160 u)

17.64 Calcule a energia liberada por grama de material inicial na reação nuclear representada por cada uma das seguintes equações. (1 u = $1{,}6605 \times 10^{-27}$ kg).

(a) $^{7}Li + {}^{1}H \rightarrow n + {}^{7}Be$ (^{1}H, 1,0078 u; ^{7}Li, 7,0160 u; ^{7}Be, 7,0169 u)

(b) $^{59}Co + D \rightarrow {}^{1}H + {}^{60}Co$ (^{59}Co, 58,9332 u; ^{60}Co, 59,9529 u; D, 2,0141 u)

(c) $^{40}K + \beta \rightarrow {}^{40}Ar$ (^{40}K, 39,9640 u; ^{40}Ar, 39,9624 u; β, 0,0005 u)

(d) $^{10}B + n \rightarrow {}^{4}He + {}^{7}Li$ (^{10}B, 10,0129 u; ^{4}He, 4,0026 u)

17.65 O sódio-24 (23,99096 u) decai a magnésio-24 (23,98504 u). (a) Escreva uma equação nuclear para o decaimento. (b) Determine a variação de energia que acompanha o decaimento. (c) Calcule a variação de energia de ligação por núcleon.

17.66 Qual é a energia emitida em cada decaimento α de plutônio-234? (^{234}Pu, 234,0433 u; ^{230}U, 230,0339 u). (b) A meia-vida do plutônio é 8,8 h. Qual é o calor liberado no decaimento α de 1,00-μg de uma amostra de plutônio-234 em um período de 24 h?

17.67 Cada uma das seguinte equações representa uma reação de fissão. Complete e balanceie as equações:

(a) $^{244}_{95}Am \rightarrow {}^{134}_{53}I + {}^{107}_{42}Mo + 3?$

(b) $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow ? + {}^{138}_{52}Te + 2\,^{1}_{0}n$

(c) $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{101}_{42}Mo + {}^{132}_{50}Sn + ?$

17.68 Complete cada uma das seguintes equações nucleares de reações de fissão:

(a) $^{239}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{98}_{42}Mo + {}^{138}_{52}Te + ?$

(b) $^{239}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{100}_{43}Tc + ? + 4\,^{1}_{0}n$

(c) $^{239}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \rightarrow ? + {}^{139}_{49}In + 3\,^{1}_{0}n$

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

17.69 (a) Quantos núcleos de radônio-222 ($t_{1/2}$ = 3,82 d) decaem por minuto para produzir uma atividade de 4 pCi? (b) Um banheiro no porão de uma casa mede 2,0 m × 3,0 m × 2,5 m. Se a atividade do radônio-222 no local é de 4,0 $pCi \cdot L^{-1}$, quantos núcleos decaem durante um banho de 5,0 minutos?

17.70 (a) Quanto tempo uma amostra do gás radônio-222 ($t_{1/2}$ = 3,82 d) levará para perder 99,0%? (b) Comente o tempo de vida do radônio e as suas possibilidades de alcançar a superfície da Terra se ele se forma nas profundezas da crosta. (c) Como pode uma dona de casa reduzir a velocidade do radônio que entra em sua residência?

17.71 Descobriu-se que $2{,}0 \times 10^{-5}$ mols de átomos de radônio-222 ($t_{1/2}$ = 3,82 d) entraram em um porão fechado cujo volume era 2.000 m^3. (a) Qual é a atividade inicial do radônio em picocuries por litro ($pCi \cdot L^{-1}$)? (b) Quantos átomos de ^{222}Rn permanecerão após um dia (24 horas)? (c) Quanto tempo levará para o radônio se decompor a um nível inferior ao recomendado pela Agência de Proteção Ambiental, que é de 4 $pCi \cdot L^{-1}$?

17.72 O trítio sofre decaimento β e a partícula β emitida tem energia igual a 0,0186 MeV (1 MeV = $1{,}602 \times 10^{-13}$ J). Se 1,0g de uma amostra de um tecido absorve 10% dos produtos do decaimento de 1,0 mg de trítio, que dose equivalente o tecido absorve?

17.73 Na metade dos anos 40, alguém propôs que bombas atômicas fossem usadas para simplificar o trabalho de escavação, de canais largos, por exemplo, e a questão vem sendo levantada outra vez. (a) Que tipo de bomba você acredita que seria mais adequado para esse trabalho, fusão ou fissão? Explique seu raciocínio (b) Apresente argumentos a favor e contra essa proposta.

17.74 Explique por que os tonéis de resíduos radioativos são mais suscetíveis à corrosão do que os tonéis dos resíduos não-radioativos que têm a mesma reatividade química.

17.75 O urânio-238 decai por uma série de emissões α e β até o chumbo-206, com uma meia-vida total para o processo de 4,5 Ga. Qual é a idade de um minério que contém urânio na razão $^{238}U/^{206}Pb$ de (a) 1,00, (b) 1,25?

17.76 A idade de uma garrafa de vinho foi determinada pelo monitoramento do nível de trítio no vinho. Determinou-se a atividade do trítio como sendo igual a 9,1% da atividade de uma amostra de suco de uvas frescas da mesma região em que o vinho foi engarrafado. Qual é a idade do vinho?

17.77 O sódio-24 é usado no monitoramento da circulação sangüínea. (a) Se uma amostra de 2,0 mg de sódio-24 tem atividade de 17,3 Ci, qual é sua constante de decaimento e sua meia-vida? (b) Que massa da amostra de sódio-24 permanece após 2,0 dias? A massa do de um átomo de sódio-24 é 24 u.

17.78 Uma amostra radioativa contém ^{32}P (meia-vida, 14,28 d), ^{33}S (meia-vida, 87,2 d) e ^{59}Fe (meia-vida 44,6 d). Após 90 dias, uma amostra cuja massa original era 8,00 g contém 0,0254 g de ^{32}P, 1,466 g de ^{33}S e 0,744 de ^{59}Fe. Qual era a composição percentual (em massa) da amostra original?

17.79 Os radiofármacos cumprem uma de duas funções: (1) Eles podem ser usados para *detectar* ou *formar uma imagem* de problemas biológicos, como tumores, por exemplo e (2) podem ser usados para tratar doenças. Que tipo de radiação (α, β, ou γ) seria mais apropriado para (a) detecção e (b) terapia? Justifique suas seleções. (c) Use fontes apropriadas da literatura para encontrar pelo menos dois radionuclídeos que já foram usados para obter imagens de tecidos do organismo. (d) Quais são as meias-vidas desses radionuclídeos? Veja o Quadro 17.1.

17.80 Íons radioativos de metais que têm meia-vidas muito curtas estão sendo intensamente estudados como fármacos. A estratégia é formar um complexo entre um ligante bem escolhido e o íon de metal que se agregue seletivamente a um tecido particular do organismo. Que propriedades do ligante são importantes para o desenho de radiofármacos como agentes terapêuticos? Veja o Quadro 17.1.

Media Link

17.81 (a) Use um programa padrão de gráficos, como o encontrado no *site* deste livro, para lançar em gráfico a fração de ^{14}C remanescente em uma amostra arqueológica de $4,00 \times 10^4$ anos de idade. Para facilitar, use intervalos de 1.000 a.(b) Faça o gráfico do logaritmo natural da fração do ^{14}C remanescente em função do tempo. (c) Após que período de tempo permanecerá na amostra menos de 1% do ^{14}C original?

17.82 Uma das dificuldades da remoção de plutônio do corpo humano por terapia de quelação é que os agentes usuais também removem o ferro. (a) Quais são os estados de oxidação comuns do plutônio? (b) Use fontes padrão da literatura para encontrar os raios iônicos dos íons mais importantes do plutônio e do ferro. (c) Explique, tendo esses dados, por que os agentes quelantes apropriados para a remoção do plutônio também removem o ferro.

17.83 Que volume de hélio, em 1 atm e 298 K, será obtido se 2,5 g de ^{222}Rn for armazenado por quinze dias em um tonel capaz de se expandir para manter a pressão constante? (^{222}Rn decai a ^{218}Po com meia-vida de 3.824 d.)

17.84 Um nêutron livre é instável e decai a um próton e um elétron com meia-vida de cerca de 12 min. Suponha que um nêutron decai e o elétron resultante é aniquilado por um pósitron. Qual é a variação de energia total nas duas etapas?

17.85 Uma ligação X–A tem energia de ponto zero igual a $\frac{1}{2}\hbar\omega$, em que $\omega = (k/\mu)^{\frac{1}{2}}$, sendo k a constante de força da ligação e μ a massa reduzida $m_X m_H/(m_X + m_H)$. (Veja Técnica Principal 1.) Suponha que a ligação X—A tenha uma constante de força muito baixa no complexo ativado e que k é o mesmo nas ligações X—H e X—D. (a) A velocidade de substituição em uma ligação X—H aumenta ou diminui por deuteração? (b) Suponha que a velocidade depende da energia de ativação E_a. Estime a razão das velocidades para a substituição nas ligações ^{12}C—H e ^{12}C—D. (c) Qual é a razão obtida se ^{12}C for tratado como infinitamente pesado?

17.86 Por que o ponto de ebulição da água pesada é maior do que o da água comum? (a) Proponha um modelo que permita estimar a diferença de ponto de ebulição ou que, conhecida a diferença, permita estimar os parâmetros desconhecidos do modelo. (b) Use seu modelo para estimar o ponto de ebulição da "água ultrapesada", T_2O.

17.87 Um pósitron tem a mesma massa do elétron mas carga de sinal contrário. Quando um pósitron emitido em uma varredura PET encontra um elétron, ocorre o aniquilamento no corpo, com produção de energia eletromagnética, e a matéria desaparece. Que energia (em joules) é produzida no encontro? Veja o Quadro 17.1.

17.88 Os núcleos que emitem pósitrons estão acima ou abaixo da banda de estabilidade? Quais dos seguintes isótopos seriam apropriados para varreduras PET? Explique seu raciocínio e escreva a equação do decaimento: (a) ^{18}O; (b) ^{13}N; (c) ^{11}C; (d) ^{20}F; (e) ^{15}O. Veja o Quadro 17.1.

17.89 Na quebra (fragmentação) de ^{16}O induzida por múons, um certo número de núcleos instáveis se produz. Indique o produto final do decaimento dos seguintes núcleos instáveis. Em cada caso, o modo de decaimento está indicado entre parênteses (a) ^{8}He (β^-); (b) ^{14}O (captura de um elétron).

Hidrocarbonetos Alifáticos

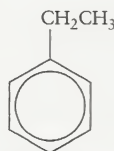
18

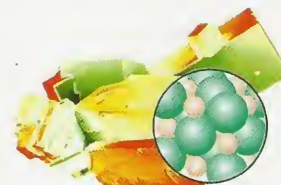
Quais São as Idéias Importantes? Os átomos de carbono podem formar cadeias longas e anéis. Os tipos de ligação carbono-carbono presentes dão aos hidrocarbonetos suas propriedades características.

Por Que Precisamos Estudar este Assunto? Toda a vida na Terra é baseada no carbono. Ele é o combustível que queimamos, a nossa comida e as roupas que vestimos. Por isso, para entender uma parte importante do cotidiano é necessário estar familiarizado com a química desse elemento. Os compostos de carbono e hidrogênio são a base da indústria petroquímica. Os produtos derivados do petróleo são usados para gerar eletricidade e aquecer nossos fogões. Eles são também usados para fabricar materiais poliméricos e compósitos resistentes, que tornam possível a comunicação e o transporte modernos.

O Que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Este capítulo utiliza a introdução às fórmulas orgânicas e à nomenclatura apresentada nas Seções C e D, a estrutura das moléculas (Capítulos 2 e 3), as forças intermoleculares (Seções 5.3 – 5.5), a entalpia de reação (Seção 6.14), os mecanismos de reação (Seções 13.7 – 13.9) e os isômeros (Seção 16.7).

O carbono forma uma variedade de compostos tão diferentes que um campo inteiro da Química, a química orgânica, devota-se a seu estudo. Se os átomos de carbono são tão versáteis é porque eles podem se ligar para formar cadeias e anéis de variedade quase infinita. Isso permite que o carbono forme as milhares de moléculas complicadas necessárias para fazer funcionar os processos biológicos que nos mantêm vivos. Os materiais baseados no carbono têm propriedades que vão da leveza da pele e da cartilagem artificiais até os materiais compósitos muito resistentes, usados em aeronaves experimentais.

Este capítulo trata dos **hidrocarbonetos**, isto é, dos compostos formados somente por carbono e hidrogênio. Existem duas grandes classes de hidrocarbonetos: os **hidrocarbonetos aromáticos**, que têm um anel de benzeno como parte de sua estrutura, e os **hidrocarbonetos alifáticos**, que não o têm. O composto (**1**) é aromático e, o composto (**2**), alifático. Podemos descrever moléculas mais complexas como tendo uma "região aromática", que inclui anéis de benzeno, e uma "região alifática", que contém cadeias de átomos de carbono. No Capítulo 19, veremos que os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos podem ser considerados o "esqueleto" de todos os compostos orgânicos.

CH_2CH_3

1 Etil-benzeno, $C_6H_5CH_2CH_3$

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

2 Pentano, C_5H_{12}

HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

Veremos que os diferentes tipos de hidrocarbonetos se distinguem pelo tipo de ligação existente entre os átomos de carbono, isto é, se todas as ligações são simples ou se algumas delas são múltiplas. Veremos, também, que podemos entender as propriedades químicas dos hidrocarbonetos pela investigação dos mecanismos de suas reações, ou seja, a partir dos detalhes das etapas que transformam um composto em outro.

18.1 Tipos de Hidrocarbonetos Alifáticos

Um **hidrocarboneto saturado** é um hidrocarboneto alifático sem ligações carbono-carbono múltiplas. Um **hidrocarboneto insaturado** tem uma ou mais ligações carbono-carbono duplas ou triplas. É possível adicionar outros hidrogênios aos compostos que têm ligações múltiplas, porém os compostos que só têm ligações simples estão "saturados" com hidrogênio. O composto (3) é saturado. Os compostos (4) e (5) são insaturados.

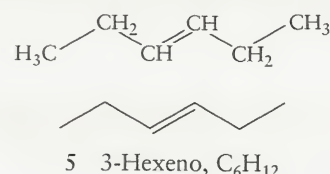
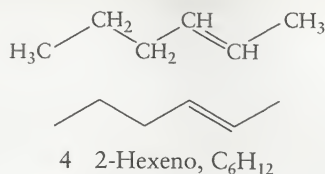
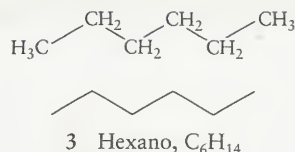
H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3

3 Hexano, C_6H_{14}

H_3C—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_3

4 2-Hexeno, C_6H_{12}

H_3C—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_3

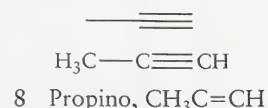
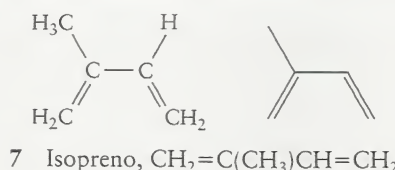
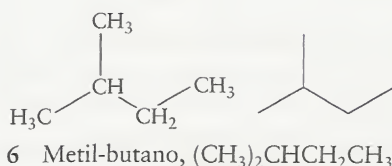
5 3-Hexeno, C_6H_{12}

Como muitas moléculas orgânicas são muito complicadas, é preciso uma maneira simples de representar suas estruturas. Em geral, é suficiente dar a **fórmula estrutural condensada**, que mostra como os átomos estão agrupados. Por exemplo, escrevemos $CH_3CH_2CH_2CH_3$ para o butano e $CH_3CH(CH_3)CH_3$ para o metil-propano. Os parênteses do grupo CH_3 indicam que ele está ligado ao átomo de carbono que está à esquerda (ou, se a fórmula começa com um grupo entre parênteses, à direita). Quando vários grupos de átomos se repetem, eles podem ser agrupados. Assim, podemos descrever o butano como $CH_3(CH_2)_2CH_3$ e o metil-propano como $(CH_3)_3CH$.

Uma estrutura de linhas (descrita na Seção C) representa uma cadeia de átomos de carbono em ziguezague. O extremo de cada linha curta no ziguezague representa um átomo de carbono. Como o carbono quase sempre tem valência 4 nos compostos orgânicos, não é necessário mostrar as ligações C–H. Podemos completar mentalmente a fórmula com o número correto de átomos de hidrogênio, como no metil-butano (6), no isopreno (7) e no propino (8). Como explicamos na Seção 2.8, um anel de benzeno é representado por um círculo dentro de um hexágono. Basta lembrar que um átomo de hidrogênio liga-se a cada átomo de carbono.

6 Metil-butano, $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$

7 Isopreno, $CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$

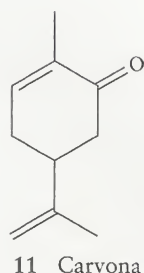
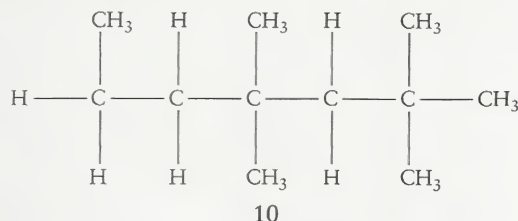
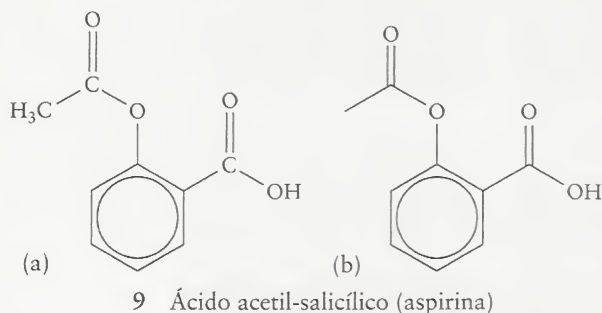
H_3C—C≡CH

8 Propino, $CH_3C{=}CH$

Teste 18.1A Desenhe (a) a estrutura em linhas da aspirina (9a) e (b) a fórmula estrutural de $CH_3(CH_2)_2C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$.

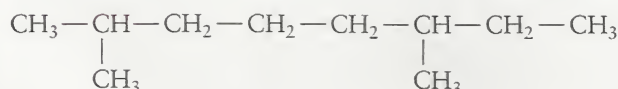
[*Resposta*: (a) (**9b**); (b) (**10**)]

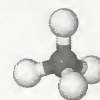
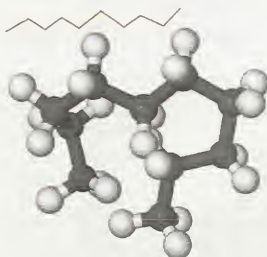
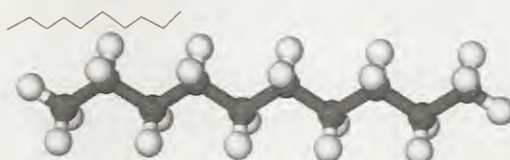
(a) (b)

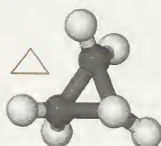
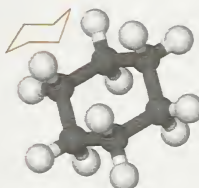
9 Ácido acetil-salicílico (aspirina)

10

Teste 18.1B Escreva (a) a fórmula estrutural da carvona (11) e (b) a fórmula estrutural condensada de

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

11 Carvona

Os hidrocarbonetos saturados são chamados de **alcanos**. Como vimos na Seção 3.7, as ligações dos carbonos dos alcanos são ligações simples em um arranjo tetraédrico, com hibri-

dação sp^3. O alcano mais simples é o metano, CH_4 (**12**). As fórmulas dos demais alcanos são formalmente derivadas de CH_4 pela inserção de grupos CH_2 entre pares de átomos. Embora escrevamos habitualmente as fórmulas dos alcanos como estruturas lineares, eles são, na verdade, estruturas tridimensionais com as ligações em arranjos tetraédricos. Além disso, como as ligações C–C são ligações simples, as diferentes partes de uma molécula de alcano podem girar umas em relação às outras. Nos líquidos e gases, as cadeias de alcanos estão em movimento constante que, com freqüência, se enrolam como uma bola (**13**) e, às vezes, se esticam em ziguezague (**14**).

12 Metano, CH_4

13 Decano, $C_{10}H_{22}$

14 Decano, $C_{10}H_{22}$

Para nomear um alcano em que os átomos de carbono formam só uma cadeia, adicionamos o prefixo que representa o número de átomos de carbono ao sufixo *–ano* (Tabela 18.1). Por exemplo, $CH_3–CH_3$ (na forma simplificada, CH_3CH_3) é o etano e $CH_3–CH_2–CH_3$ (isto é, $CH_3CH_2CH_3$) é o propano. O ciclo-propano, C_3H_6 (**15**) e o ciclo-hexano, C_6H_{12} (**16**) são **ciclo-alcanos**, ou seja, alcanos que contêm anéis de átomos de carbono.

15 Ciclo-propano, C_3H_6

16 Ciclo-hexano, C_6H_{12}

Na fórmula C_4H_{10}, encontramos outra razão para a variedade de compostos que o carbono pode formar. Os mesmos átomos podem ligar-se em arranjos diferentes. Os quatro átomos de carbono podem ligar-se em cadeia para formar o butano (**17**) ou em forma de Y para formar o metil-propano (**18**). Como vimos na Seção 16.7, compostos diferentes com a mesma fórmula molecular são chamados de **isômeros**. Assim, o butano e o metil-propano são isômeros que têm a mesma fórmula molecular C_4H_{10}.

O hidrocarboneto insaturado mais simples é o eteno, C_2H_4 ou $H_2C{=}CH_2$, comumente chamado de etileno (**19**). Ele é o **alqueno** mais simples de uma série de compostos com fórmulas

O termo *isômero* vem da expressão grega "partes iguais", sugerindo que os isômeros são construídos pelos mesmos conjuntos de partes. Os isômeros dos compostos orgânicos são discutidos em mais detalhes na Seção 18.2

TABELA 18.1 Nomenclatura dos Alcanos

Número de átomos de carbono	Fórmula	Nome do alcano	Nome do gruo alquila	Fórmula
1	CH_4	metano	metila	$CH_3–$
2	CH_3CH_3	etano	etila	$CH_3CH_2–$
3	$CH_3CH_2CH_3$	propano	propila	$CH_3CH_2CH_2–$
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butano	butila	$CH_3(CH_2)_2CH_2–$
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentano	pentila	$CH_3(CH_2)_3CH_2–$
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	hexano	hexila	$CH_3(CH_2)_4CH_2–$
7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	heptano	heptila	$CH_3(CH_2)_5CH_2–$
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	octano	octila	$CH_3(CH_2)_6CH_2–$
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonano	nonila	$CH_3(CH_2)_7CH_2–$
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	decano	decila	$CH_3(CH_2)_8CH_2–$
11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	undecano	undecila	$CH_3(CH_2)_9CH_2–$
12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	dodecano	dodecila	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2–$

derivadas de CH_2=CH_2 pela inserção de grupos CH_2. O próximo membro da família é o propeno, H–CH_2–CH=CH_2 (ou, simplesmente, CH_3CH=CH_2). O nome de um alqueno deriva-se do nome do alcano correspondente, com a terminação *–eno*. A localização da ligação dupla é dada pelo número dos átomos de carbono da cadeia e é indicada pelo menor dos dois números atribuídos à ligação dupla. Assim, CH_3CH_2CH=CH_2 é o 1-buteno e CH_3CH=$CHCH_3$ é o 2-buteno (veja Caixa de Ferramentas 18.1). O termo alqueno também inclui hidrocarbonetos com mais de uma ligação dupla, como em CH_2=CH–CH=CH_2, o 1,3-butadieno.

Os **alquinos** são hidrocarbonetos que têm pelo menos uma ligação tripla. O mais simples deles é o etino, (HC≡CH), que é comumente chamado de acetileno (20). Os alquinos são nomeados como os alquenos, porém o sufixo passa a ser *–ino*.

CAIXA DE FERRAMENTAS 18.1

COMO NOMEAR OS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

BASE CONCEITUAL

Como os tipos de ligação carbono-carbono presentes na molécula tendem a dominar suas propriedades, um hidrocarboneto alifático é primeiramente classificado como um alcano, alqueno ou alquino. Depois, a cadeia mais longa de átomos de carbono é usada para determinar o nome do hidrocarboneto principal. Outros hidrocarbonetos ligados à cadeia mais longa são nomeados como cadeias laterais.

PROCEDIMENTO

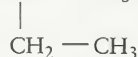
As regras seguintes foram adotadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

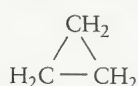
Alcanos

Os nomes dos alcanos de cadeia reta são fornecidos na Tabela 18.1. Todos os nomes terminam em *–ano*. O nome de uma cadeia lateral substituinte é formado pela mudança da terminação *–ano* por *–ila* (como nas duas últimas colunas da Tabela 18.1). Quando usada como prefixo, a terminação *–ila* passa a *–il*.

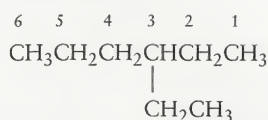
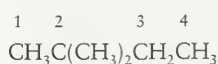
Exemplo: CH_3CH_2– é o grupo etila (etil, como prefixo)

Os nomes dos hidrocarbonetos de cadeia ramificada e derivados de hidrocarbonetos são baseados no nome da cadeia contínua *mais longa* da molécula (que pode não ser mostrada como uma linha horizontal).

Exemplo: CH_3 — CH — CH_3 é o 2-metil-butano.
(com CH_2 — CH_3 ligado ao CH)

Um hidrocarboneto cíclico (anel) é designado pelo prefixo *ciclo-*.

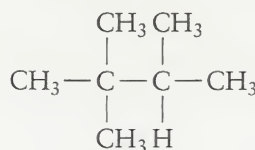
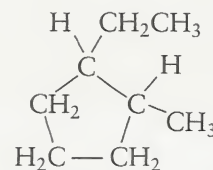
Exemplo: CH_2 / \ H_2C — CH_2 é o ciclo-propano.

Para indicar a posição de uma ramificação ou substituinte, os carbonos da cadeia mais longa são numerados consecutivamente de uma extremidade a outra, começando na extremidade que dará o(s) menor(es) número(s) ao(s) substituinte(s).

Exemplos:

6 5 4 3 2 1
$CH_3CH_2CH_2CHCH_2CH_3$ (com CH_2CH_3 no carbono 3)
3-Ethylhexane

1 2 3 4
$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$
2,2-Dimethylbutane

Os prefixos numéricos di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, etc., indicam *quantos* substituintes de cada tipo existem na molécula. Números separados por hífens especificam a que átomo de carbono os grupos estão ligados.

Exemplos:

CH_3—C(CH_3)(CH_3)—C(CH_3)(H)—CH_3
2,2,3-Trimethylbutane

(ciclopentano com H e CH_2CH_3 em um carbono, H e CH_3 no carbono adjacente)
1-Ethyl-2-methylcyclopentane

Os substituintes são listados na ordem alfabética (sem levar em conta os prefixos numéricos). Os nomes dos substituintes que não são grupos alquila serão discutidos em mais detalhes no Capítulo 19 (veja Caixa de Ferramentas 19.1).

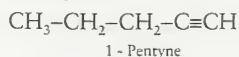
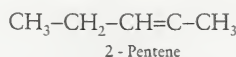
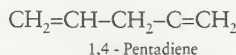
O Exemplo 18.1 mostra como dar nomes aos alcanos.

Alquenos e alquinos

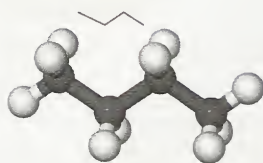
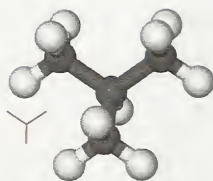
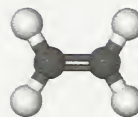
As ligações duplas dos hidrocarbonetos são indicadas pela mudança do sufixo *–ano* para *–eno* e as ligações triplas, pela mudança para *–ino*. A posição da ligação múltipla é dada pelo número do primeiro (menor número) átomo de carbono envolvido na ligação múltipla. Se mais de uma ligação múltipla de mesmo tipo está presente, o seu número é indicado por um prefixo grego. Seguem-se, então, as regras usadas para nomear os alcanos.

Exemplos:

CH_3–CH_2–CH_2–C≡CH
1 - Pentyne

CH_3–CH_2–CH=C–CH_3
2 - Pentene

CH_2=CH–CH_2–C=CH_2
1,4 - Pentadiene

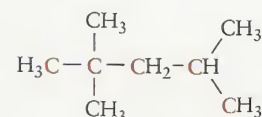
Ao numerar átomos da cadeia, os números menores são dados preferencialmente (a) aos grupos funcionais nomeados por sufixos (veja Caixa de Ferramentas 19.1), (b) às ligações duplas, (c) às ligações triplas e (d) aos grupos nomeados por prefixos.

O Exemplo 18.2 mostra como dar nomes aos alquenos.

17 Butano, C_4H_{10}

18 Metilpropano, C_4H_{10}

19 Eteno, C_2H_4

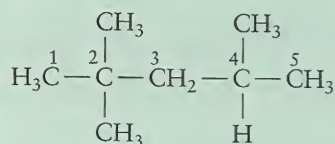
20 Etino, C_2H_2

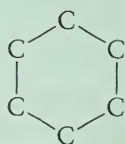
EXEMPLO 18.1 Amostra de exercício: Nomear os alcanos e ciclo-alcanos

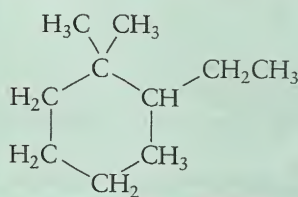
(a) Nomeie o composto (21) e (b) escreva a fórmula estrutural do 2-etil-1,1-dimetil-ciclo-hexano.

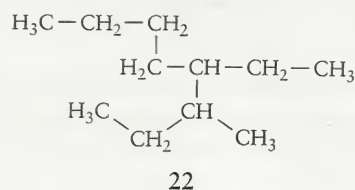
```
      CH3          CH3
      |           /
H3C — C — CH2 — CH
      |           \
      CH3          CH3
```

21

SOLUÇÃO (a) Como a cadeia mais longa de átomos de carbono (em vermelho) de (21) tem cinco átomos de carbono, a molécula é um pentano. Existem três grupos metila (CH_3–) ligados à cadeia mais longa. A molécula é, portanto, um trimetil-pentano. A numeração dos átomos de carbono do esqueleto começa pela extremidade da molécula que dá os menores números de localização aos substituintes:

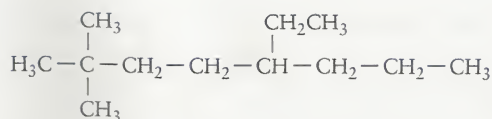
```
       CH3         CH3
  1   2|    3     4|    5
H3C — C — CH2 — C — CH3
       |           |
       CH3         H
```

A molécula é o 2,2,4-trimetil-pentano. (b) Desenhe inicialmente a cadeia mais longa de átomos de carbono. A última parte do nome, ciclo-hexano, indica que a molécula tem um anel de seis átomos de carbono:

```
   C
 /   \
C     C
|     |
C     C
 \   /
   C
```

Adicione dois grupos metila a um dos átomos de carbono, que ganha o número 1. Adicione, depois, um grupo etila ao carbono 2. Adicione os átomos de hidrogênio necessários para completar a valência quatro dos átomos de carbono:

```
   H3C  CH3
     \ /
      C
    /   \     CH2CH3
H2C       CH /
 |         |
H2C       CH2
    \   /
     CH2
```

TESTE 18.2A (a) Nomeie o composto (22) e (b) escreva a fórmula estrutural do 5-etil-2,2-dimetil-octano

```
H3C — CH2 — CH2
             |
            H2C — CH — CH2 — CH3
                  |
   H3C           CH
      \         /   \
       CH2          CH3
```

22

[*Resposta*: 4-etil-3-metil-octano; (23)]

$$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{\overset{CH_2CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$$

23

TESTE 18.2B Nomeie o composto $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_2CH_3)_2$ e escreva a fórmula estrutural do 3,3,5-trietil-heptano.

EXEMPLO 18.2 Amostra de exercício: Nomear alquenos

(a) Nomeie o alqueno $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ e (b) escreva a fórmula estrutural condensada do 5-metil-1,3-hexadieno.

SOLUÇÃO (a) Segundo a Caixa de Ferramentas 18.1, $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ é o 1-buteno. (b) O 5-metil-1,3-hexadieno tem duas ligações duplas no primeiro e no terceiro átomos de carbono, e um grupo metila no quinto átomo de carbono: $CH_2{=}CHCH{=}CHCH(CH_3)CH_3$.

TESTE 18.3A (a) Nomeie o alqueno $(CH_3)_2CHCH{=}CH_2$ e (b) escreva a fórmula estrutural condensada do 2-metil-propeno.

[*Resposta*: (a) 3-metil-1-buteno; (b) $CH_2{=}C(CH_3)_2$]

TESTE 18.3B (a) Nomeie o alqueno $(CH_3CH_2)_2CHCH{=}CHCH_3$ e (b) escreva a fórmula estrutural do ciclo-propeno.

Os hidrocarbonetos saturados só têm ligações simples. Os hidrocarbonetos insaturados têm pelo menos uma ligação múltipla. Os alcanos são hidrocarbonetos saturados. Os alquenos e alquinos são hidrocarbonetos insaturados: os primeiros têm ligações duplas carbono-carbono e os últimos têm ligações triplas carbono-carbono.

18.2 Isômeros

A Figura 18.1 resume os tipos de isomeria encontrados nos compostos orgânicos. As moléculas dos **isômeros estruturais** são feitas dos mesmos átomos, porém o arranjo é diferente, isto é, as moléculas têm **conectividade** diferente. Em outras palavras, podemos inserir um grupo $-CH_2-$ na molécula C_3H_8 de dois modos diferentes, para dar dois compostos diferentes de fórmula C_4H_{10}:

Mesmos átomos, vizinhos diferentes.

Isômeros estruturais

Mesmos átomos, mesmos vizinhos. Diferentes arranjos no espaço.

Isômeros geométricos

Mesmos átomos, mesmos vizinhos. Imagens no espelho não superponíveis

Isômeros ópticos

FIGURA 18.1 Resumo dos vários tipos de isomeria encontrados em compostos orgânicos.

H H H H
H—C—C—C—C—H
H H H H

$CH_3CH_2CH_2CH_3$
Butano

H—C(H)—C(CH₃)(H)—C—H

$CH(CH_3)_3$
Metil-propano

Embora o grupo $-CH_2-$ possa ser inserido em outros lugares, as moléculas resultantes podem sempre ser transformadas, por rotação, em um desses dois isômeros. Os dois compostos são gases, mas o butano (24) condensa-se –1°C, e o metil-propano (25), em –12°C. Duas moléculas que diferem apenas pela rotação de uma ou mais ligações não são isômeros, mas **conformações** diferentes da mesma molécula.

Os isômeros estruturais têm a mesma fórmula molecular, mas seus átomos estão ligados a vizinhos diferentes. As conformações diferentes da mesma molécula distinguem-se apenas pela rotação de uma ou mais ligações.

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$

24 Butano, C_4H_{10}

$H_3C-CH(CH_3)-CH_3$

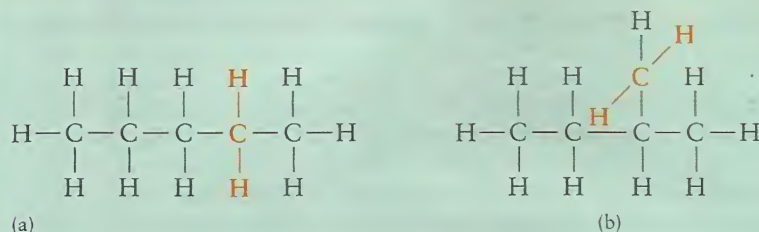
25 Metil-propano, C_4H_{10}

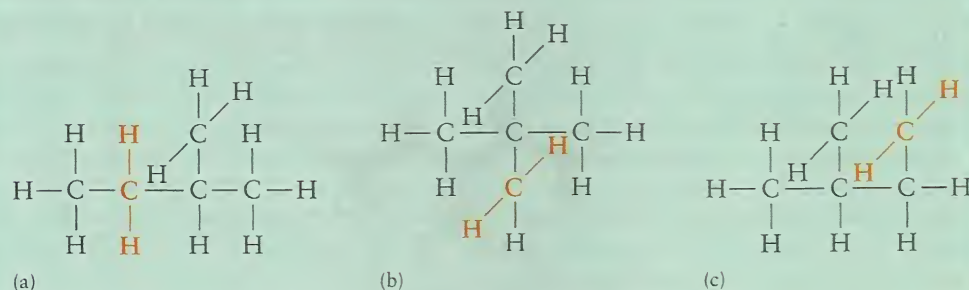
EXEMPLO 18.3 Escrever as fórmulas de isômeros estruturais

Desenhe as fórmulas estruturais bidimensionais de todos os isômeros dos alcanos de fórmula C_5H_{12}.

ESTRATÉGIA Os isômeros não podem ser transformados um no outro pela rotação da fórmula, inteira ou parcialmente. Uma maneira de escrever os isômeros é inserir grupos $-CH_2-$ em partes diferentes das duas moléculas C_4H_8 já descritas e descartar as fórmulas que se repetem. É sempre mais fácil distinguir os isômeros com o uso de modelos moleculares que permitem a rotação das ligações simples.

SOLUÇÃO A partir do butano, podemos formar

(a) (b)

A partir do metil-propano, podemos formar

(a) (b) (c)

As moléculas (b) e (c) são idênticas. Os átomos da molécula (e) estão ligados no mesmo arranjo que (b) e (c), ainda que o desenho pareça diferente no papel; logo, (b), (c) e (e) são iguais. Existem, portanto, somente três isômeros com a fórmula C_5H_{12}: (a), (b) e (d).

TESTE 18.4A Escreva a fórmula estrutural condensada dos cinco isômeros dos alcanos de fórmula molecular C_6H_{14}.

[*Resposta*: $CH_3(CH_2)_4CH_3$; $CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)CH_3$; $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$; $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_3$; $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$]

TESTE 18.4B Átomos de halogênio podem substituir os átomos de hidrogênio dos hidrocarbonetos. Escreva a fórmula estrutural condensada dos quatro isômeros de fórmula molecular C_4H_9Br.

Nos **estereoisômeros**, as moléculas têm a mesma conectividade, mas os átomos têm arranjos diferentes no espaço. Uma das classes de estereoisômeros é a dos **isômeros geométricos**, nos quais os átomos têm arranjos diferentes em cada lado de uma ligação dupla ou acima e abaixo do anel de um ciclo-alcano (Fig. 18.2). Podemos ver, por exemplo, na parte superior da ilustração, que existem dois 2-butenos diferentes. Eles têm a mesma fórmula molecular e a mesma fórmula estrutural, mas têm propriedades diferentes. Os isômeros geométricos de moléculas orgânicas são distinguidos pelos prefixos *cis* e *trans*.

Lembre-se da Seção 16.7, na qual vimos que o isômero cis tem grupos semelhantes do mesmo lado da molécula enquanto que o isômero trans tem grupos semelhantes em lados opostos da molécula

TESTE 18.5A Identifique (**26a**) e (**26b**) como cis ou trans:

[*Resposta*: (**26a**) é o *trans*-2-penteno; (**26b**) é o *cis*-2-penteno]

(a) (b)

26

(a) cis trans

(b) cis trans

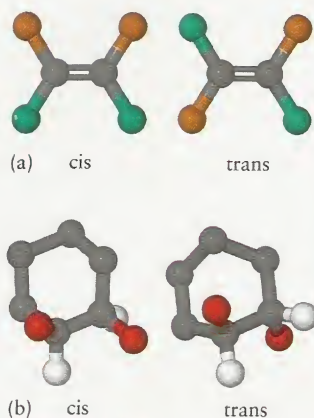
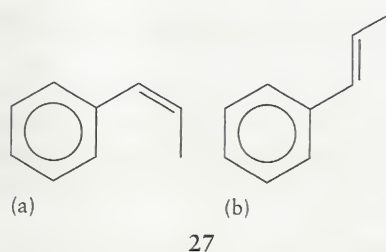
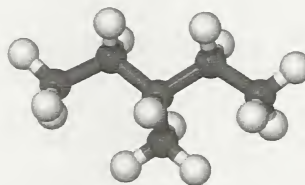



FIGURA 18.2 Dois pares de isômeros geométricos. A isomeria é relacionada na parte (a) às posições de dois grupos em relação a uma ligação dupla e na parte (b) à posição dos dois grupos, acima e abaixo de um anel. Observe que os vizinhos da cada átomo em cada par de isômeros são os mesmos, porém o arranjo dos átomos no espaço é diferente. (O composto da parte (a) é o 2-buteno quando a esfera verde é CH_3 e a esfera laranja é H.)

TESTE 18.5B Identifique (27a) e (27b) como cis ou trans.

(a) (b)

27

Outro tipo de isomeria é a isomeria óptica. Os **isômeros ópticos** são objetos que não se superpõem a sua imagem em um espelho. Para entender essa definição, examine o 3-metil-hexano, $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$, e sua imagem no espelho (Fig. 18.3). Não importa como torçamos ou rodemos as duas moléculas, não é possível superpor a molécula original e sua imagem no espelho. É como tentar superpor a mão direita e a mão esquerda. Uma **molécula quiral**, como o 3-metil-hexano, é uma molécula que não é idêntica a sua imagem no espelho. Uma molécula quiral e sua imagem no espelho formam um par de **enantiômeros**, isto é, isômeros que são imagem no espelho um do outro. Os dois enantiômeros são dois compostos distintos. Nos compostos orgânicos, ocorre isomeria óptica sempre que quatro grupos diferentes estão ligados a um átomo de carbono. O alcano 3-metil-pentano (28) não tem quatro grupos diferentes ligados ao átomo de carbono central. Sua imagem no espelho pode ser girada e superposta na molécula original. O 3-metil-pentano é um exemplo de **molécula aquiral**.

28 3-Metil-pentano, C_6H_{14}

Os enantiômeros têm propriedades químicas idênticas, exceto quando reagem com outros compostos quirais. Como muitas substâncias bioquímicas são quirais, uma conseqüência dessa diferença de reatividade é que os enantiômeros têm odores e atividades farmacológicas diferentes. A molécula tem que se ajustar em uma cavidade, ou nicho, que tem uma certa forma, em receptores de odor no nariz ou em uma enzima. Só um dos membros do par de enantiômeros é capaz de se ajustar.

Os enantiômeros só diferem em uma propriedade física. As moléculas quirais têm atividade óptica, isto é, a capacidade de rodar o plano de polarização da luz (Seção 16.7 e Quadro 16.2). Se uma molécula quiral roda o plano de polarização no sentido horário, então a molécula que é sua imagem no espelho roda o plano de polarização no sentido anti-horário, pelo mesmo ângulo.

Os compostos orgânicos sintetizados em laboratório são usualmente *misturas racêmicas*, isto é, misturas de enantiômeros em proporções iguais (Seção 16.7). As reações em células vivas, porém, comumente conduzem a apenas um dos enantiômeros. É uma característica notável da natureza que todos os amino-ácidos naturais tenham a mesma quiralidade.

CH_3 CH_3

CH_3CH_2 H H CH_3CH_2

$CH_3CH_2CH_2$ $CH_3CH_2CH_2$

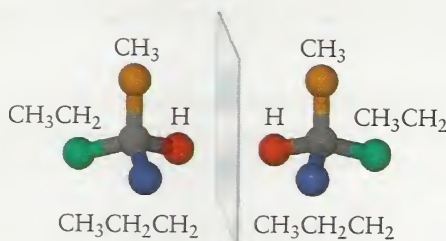



FIGURA 18.3 A molécula do 3-metil-hexano, à direita, é a imagem no espelho da molécula à esquerda. Cada grupo é representado por uma esfera. A molécula à esquerda não pode ser superposta à da direita; portanto, essas duas moléculas são isômeros ópticos distintos.

EXEMPLO 18.4 Amostra de exercício: Predizer se um composto é quiral

Um bromo-alcano forma-se a partir de um alcano quando um átomo de bromo substitui um átomo de hidrogênio. Decida se os bromo-alcanos (a) $CH_3CH_2CHBrCH_3$ e (b) $CH_3CHBrCH_3$ são quirais ou não.

SOLUÇÃO Os dois compostos são (29) e (30). (a) O composto (29) tem um átomo de carbono ligado a quatro grupos diferentes e é, portanto, quiral. (b) O composto (30) não tem um átomo de carbono com quatro substituintes diferentes. Esse composto é idêntico a sua imagem no espelho e é, portanto, aquiral.

29 2-Bromo-butano, C_4H_9Br

30 2-Bromo-propano, C_3H_7Br

TESTE 18.6A A molécula de um cloro-fluorocarboneto contém átomos de cloro e flúor. Qual dos seguintes cloro-fluorocarbonetos é quiral: (a) CH_3CF_2Cl; (b) CH_3CHFCl; (c) CH_2FCl?

[*Resposta*: (b)]

TESTE 18.6B Em um álcool, um grupo –OH liga-se a um átomo de carbono. Quais dos seguintes álcoois são quirais: (a) CH_3CH_2OH; (b) $CH_3CH(OH)CH_3$; (c)$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$?

Os isômeros geométricos têm a mesma fórmula molecular e estrutural, mas arranjos diferentes no espaço. Moléculas com quatro grupos diferentes ligados a um átomo de carbono são quirais. Elas são isômeros ópticos.

18.3 Propriedades dos Alcanos

As eletronegatividades do carbono e do hidrogênio (2,6 e 2,2, respectivamente) são tão próximas, e a rotação das ligações é tão livre, que as moléculas de hidrocarbonetos podem ser consideradas apolares. As interações dominantes entre as moléculas de alcanos são, portanto, forças de London (Seção 5.4). Como a energia dessas interações aumenta com o número de elétrons da molécula, pode-se esperar que os alcanos do petróleo, sua maior fonte, fiquem menos voláteis com o aumento da massa molar e, portanto, que eles possam ser separados por destilação fracionada (Fig. 18.4). Os termos mais leves da série, do metano ao butano, são gases na temperatura normal. O pentano é um líquido volátil e os hidrocarbonetos do hexano até o undecano ($C_{11}H_{24}$) são líquidos moderadamente voláteis, que estão presentes na gasolina, como veremos em mais detalhes na Seção 18.9 (Tabela 18.2). O *querosene* é um combustível usado em motores de jatos e motores diesel. Ele contém alcanos na faixa de C_{10} a C_{16}. Os óleos lubrificantes são misturas na faixa C_{17} a C_{22}. Os membros mais pesados da série incluem as *graxas parafinas* e o *asfalto*. Os alcanos são insolúveis em água. Como suas densidades são menores do que a da água, eles flutuam na superfície desta. Mesmo uma quantidade pequena de óleo no mar forma uma camada orgânica na superfície do oceano que se espalha por uma área muito grande.

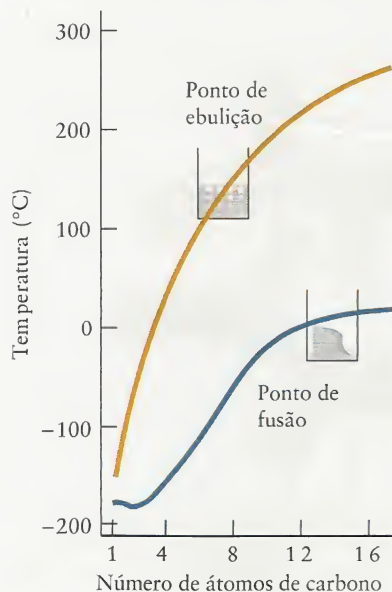



FIGURA 18.4 Pontos de fusão e ebulição dos alcanos lineares de CH_4 a $C_{16}H_{34}$.

TABELA 18.2 Hidrocarbonetos que Formam o Petróleo

Hidrocarbonetos	Intervalo de ebulição (°C)	Fração
C_1 a C_4	–160 a 0	gás natural e propano
C_5 a C_{11}	30 a 200	gasolina
C_{10} a C_{16}	180 a 400	querosene, óleo combustível
C_{17} a C_{22}	350 e acima	lubrificantes
C_{23} a C_{34}	sólidos de baixo ponto de fusão	graxa parafina
C_{35} acima	sólidos moles	asfalto

Os alcanos que têm cadeias longas e não-ramificadas tendem a ter pontos de fusão, pontos de ebulição e entalpias de vaporização superiores aos de seus isômeros ramificados. A diferença está no fato de que os átomos de moléculas ramificadas vizinhas não podem se aproximar tanto como os átomos de moléculas não-ramificadas vizinhas (Fig. 18.5). O resultado é que as moléculas que têm cadeias ramificadas estão sujeitas a forças intermoleculares mais fracas do que os isômeros com cadeias não-ramificadas.

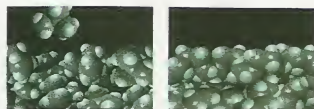
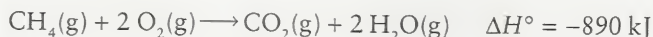
TESTE 18.7A Que composto tem maior ponto de ebulição: (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ ou (b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$? Por quê?

[*Resposta*: (a), porque não é ramificado e, portanto, está sujeito a forças de London mais fortes.]

TESTE 18.7B Que composto tem o maior ponto de ebulição:(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ ou (b) $CH_3CH_2CH_2CH_3$? Por quê?

Os alcanos foram, em certa época, chamados de *parafinas*, termo latino para "pouca afinidade". Como esse nome sugere, eles não são muito reativos. Os alcanos não são afetados por ácido sulfúrico concentrado, por ácido nítrico a quente, por agentes oxidantes fortes como o permanganato de potássio ou por hidróxido de sódio em água em ebulição. Uma razão para sua resistência ao ataque químico é a termodinâmica. As ligações C–C e C–H são fortes (suas entalpias médias de ligação são 348 $kJ \cdot mol^{-1}$ e 412 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente); logo, há pouca vantagem energética em substituí-los por outras ligações. As exceções mais notáveis são as ligações C=O (743 $kJ \cdot mol^{-1}$), C–O (360 $kJ \cdot mol^{-1}$) e C–F (484 $kJ \cdot mol^{-1}$).

Além das reações catalisadas usadas no refino do petróleo (veja as Seções 18.5 e 18.9), os alcanos sofrem duas reações comuns, a oxidação e a substituição (Seção 18.4). Os alcanos são comumente usados como combustíveis, porque sua combustão a dióxido de carbono e água é muito exotérmica (Seção 6.18):

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -890 \text{ kJ}$$

Considerando as energias das forças intermoleculares, que substância, provavelmente, ferve em temperatura mais baixa, o pentano ou um isômero ramificado do pentano?

Animação Figura 18.5 Pentanos
Media Link

(a) (b)

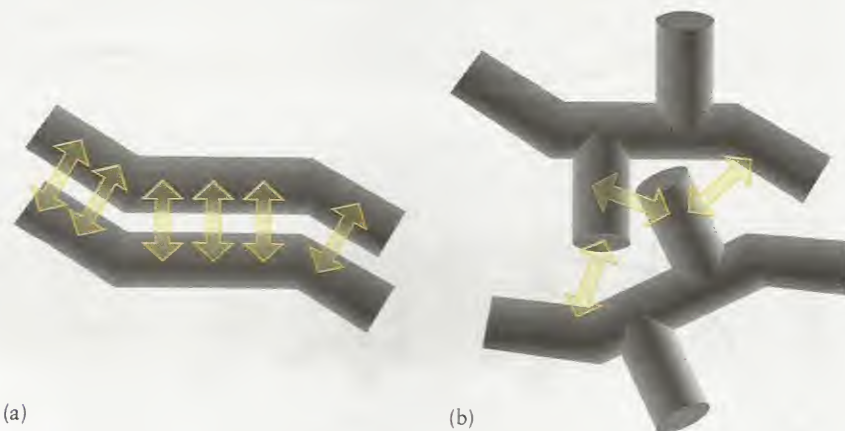



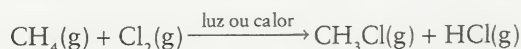
FIGURA 18.5 (a) Os átomos de alcanos de cadeia linear vizinhos, representados por estruturas tubulares, podem ficar próximos. (b) Poucos átomos de moléculas dos alcanos de cadeia ramificada podem se aproximar tanto, em média. Assim, as forças de London (representadas por setas de duas pontas) são mais fracas e os alcanos ramificados são mais voláteis.

Nessa reação, as fortes ligações carbono-hidrogênio são substituídas pelas ligações O–H, ainda mais fortes (463 $kJ \cdot mol^{-1}$) e a ligação oxigênio-oxigênio (496 $kJ \cdot mol^{-1}$) é substituída por duas ligações C=O muito fortes. O excesso de energia é liberado como calor.

As energias das forças de London entre as moléculas dos alcanos aumenta com o aumento da massa molar. Os alcanos não são muito reativos, mas sofrem oxidação (combustão) e substituição.

18.4 Reações de Substituição em Alcanos

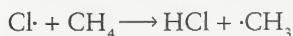
Os alcanos são usados como matéria-prima na síntese de muitos outros compostos mais reativos. A partir dos alcanos, obtido do refino do petróleo, os químicos orgânicos introduzem grupos reativos de átomos nas moléculas, um processo chamado de **funcionalização**. A funcionalização dos alcanos pode ser conseguida por uma **reação de substituição**, uma reação na qual um átomo ou grupo de átomos substitui um outro átomo ou grupo de átomos (hidrogênio, neste caso) da molécula original (Fig. 18.6). Um exemplo de substituição é a reação entre metano e cloro. Uma mistura desses dois gases permanece estável indefinidamente no escuro, mas, ao ser exposta à radiação ultravioleta ou ao ser aquecida acima de 300°C, os gases reagem explosivamente:

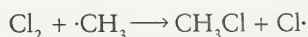
$$CH_4(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{\text{luz ou calor}} CH_3Cl(g) + HCl(g)$$

O cloro-metano, CH_3Cl, é apenas um dos produtos. Formam-se, também, dicloro-metano (CH_2Cl_2), tricloro-metano ($CHCl_3$) e tetracloro-metano (CCl_4), especialmente em concentrações altas de cloro.

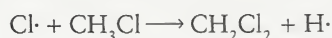
Os resultados de estudos de cinética sugerem que as reações de substituição em alcanos acontecem tipicamente por um mecanismo em cadeia via radicais (Seção 13.9). A etapa de iniciação da cloração do metano é a dissociação do cloro:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{luz ou calor}} Cl\cdot + \cdot Cl$$

Lembre-se que vimos na Seção 2.10 que os radicais são muito reativos. Os átomos de cloro (que têm um elétron não-emparelhado) são muito reativos e atacam as moléculas de metano, extraindo um átomo de hidrogênio e deixando um radical metila:

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + \cdot CH_3$$

Como um dos produtos é outro radical, essa reação é uma etapa de *propagação* (uma etapa na qual um radical intermediário reativo produz outro). Em uma segunda etapa de propagação, o radical metila pode reagir com uma molécula de cloro:

$$Cl_2 + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

O átomo de cloro assim produzido pode tomar parte na outra etapa de propagação. No entanto, outras reações são possíveis, como

$$Cl\cdot + CH_3Cl \longrightarrow CH_2Cl_2 + H\cdot$$

Uma etapa de terminação ocorre quando dois radicais se combinam para formar um produto que não é radical:

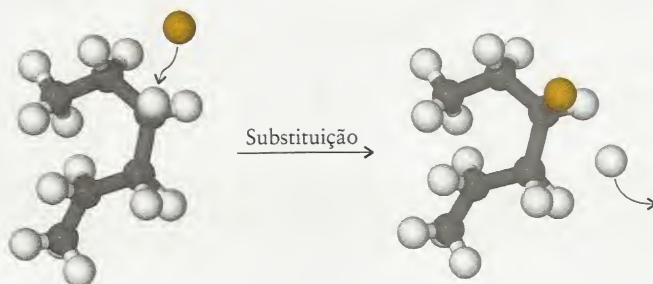
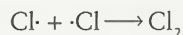
$$Cl\cdot + \cdot Cl \longrightarrow Cl_2$$

Substituição

FIGURA 18.6 Em uma reação de substituição em um alcano, um átomo ou grupo de átomos que se aproxima (representado pela esfera laranja) substitui um átomo de hidrogênio da molécula de alcano.

O produto das reações de substituição dos alcanos é, tipicamente, uma mistura complexa de *halogeno-alcanos* (alcanos halogenados). Um modo de limitar a produção de alcanos mais substituídos é usar um grande excesso do alcano. Assim, a maior parte das reações ocorre com o hidrocarboneto original e não com os halogeno-alcanos produzidos na reação.

A substituição em alcanos ocorre por um mecanismo em cadeia via radicais.

18.5 Propriedades dos Alquenos

As ligações duplas carbono-carbono dão aos alquenos suas propriedades características. Como vimos na Seção 3.4, uma ligação dupla é formada por uma ligação σ e uma ligação π. Os átomos de carbono da ligação dupla têm hibridação sp^2 e usam os três orbitais híbridos para formar três ligações σ. Os orbitais *p* não-hibridados de cada átomo se superpõem e formam uma ligação π. Como vimos na Seção 3.8, a ligação π é relativamente fraca, porque o entrosamento responsável pela formação da ligação π é menos eficiente do que o responsável pela formação da ligação σ. Uma conseqüência disso é que a reação mais característica dos alquenos é a substituição da ligação π por duas novas ligações σ, processo que discutiremos na Seção 18.6.

A Seção 3.8 descreve a base da resistência da rotação da ligação C=C.

O grupo C=C e os quatro átomos a ele ligados estão no mesmo plano e estão presos nesse arranjo pela resistência à torção da ligação π (Fig. 18.7). Como as moléculas de alqueno não podem se enrolar de forma tão compacta como os alcanos, elas não se empacotam tão bem e, conseqüentemente, os alquenos têm pontos de fusão mais baixos.

A maior parte dos alquenos usados na indústria petroquímica é produzida durante o refino do petróleo. Uma das primeiras etapas é uma reação que converte um pouco dos alcanos abundantes em alquenos mais reativos:

$$CH_3CH_3(g) \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_2{=}CH_2(g) + H_2(g)$$

Esse é um exemplo de **reação de eliminação**, uma reação na qual dois grupos ou dois átomos em carbonos vizinhos são removidos de uma molécula e deixam uma ligação múltipla (Fig. 18.8). O mecanismo dessa reação de eliminação, em particular, é muito complicado e envolve uma reação entre o alcano e os íons óxido da superfície do catalisador.

Uma outra maneira usada no laboratório para produzir alquenos é a **desidro-halogenação** de halogeno-alcanos, isto é, a remoção de um átomo de hidrogênio e um de cloro de átomos de carbono vizinhos:

Compare as ligações σ e π-do eteno. Qual delas deve se quebrar para permitir a rotação livre em torno da ligação C-C?

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 + CH_3CH_2O^- \xrightarrow{\text{etanol em } 70°C} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2OH + Br^-$$

Os estados dos reagentes e produtos não são normalmente dados para as reações orgânicas porque a reação pode ocorrer na superfície de um catalisador ou pode ocorrer em um solvente diferente da água, como neste caso. Essa reação, outro exemplo de uma reação de eliminação, é feita em etanol quente, com etóxido de sódio, CH_3CH_2ONa, como reagente. Um pouco de $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ também se forma na reação.

Os resultados de estudos cinéticos sugerem que a desidro-halogenação ocorre pelo ataque do íon etóxido ($CH_3CH_2O^-$) a um dos átomos de hidrogênio ligados ao carbono vizinho do átomo de carbono ligado ao bromo. O íon etóxido puxa o átomo de hidrogênio para fora da molécula na forma de H^+, dando $CH_3CH_2O–H$ e deixando o átomo de carbono com um par isolado de elétrons e uma carga negativa. Simultaneamente, o átomo de carbono usa esses elétrons para formar uma segunda ligação com o seu vizinho e eliminar o átomo de bromo na forma de um íon Br^-:

FIGURA 18.7 A ligação π (representada pelas nuvens eletrônicas amarelas) em uma molécula de alqueno torna a molécula resistente à torção da ligação dupla. Conseqüentemente, os seis átomos (os dois átomos C que formam a ligação e os quatro átomos a eles ligados) estão no mesmo plano.

$CH_3CH_2O^-$ H Br → CH_3CH_2OH + Br^-

Animação Figura 18.7 Ligações do eteno
Media Link

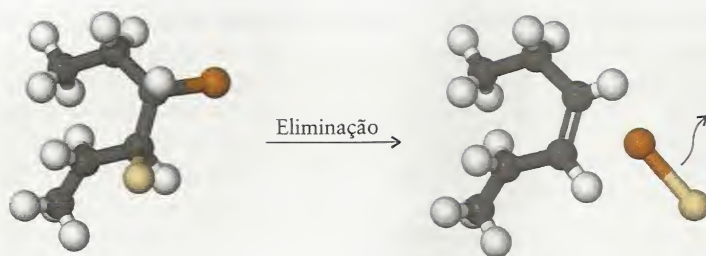
Setas curvas, como as usadas aqui, são freqüentemente usadas para ilustrar os mecanismos de reações orgânicas. Elas mostram a direção na qual os pares de elétrons se movem ao formar novas ligações. As ligações pontilhadas e cheias em cunha são comumente usadas na representação

Eliminação

FIGURA 18.8 Em uma reação de eliminação, dois átomos (as esferas laranja e amarela) ligados a átomos de carbono vizinhos são removidos da molécula, deixando uma ligação dupla em seu lugar.

Como mudam os ângulos das ligações dos átomos de carbono envolvidos na ligação dupla durante a reação de eliminação?

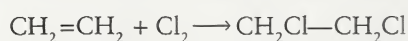
Media Link **Animação** Figura 18.8 Reação de eliminação

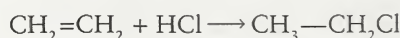
de estruturas orgânicas para sugerir a perspectiva tridimensional. As ligações pontilhadas em cunha vão para baixo do papel e as ligações cheias em cunha vão para cima do papel, na direção do observador.

As ligações duplas nos alquenos podem ser geradas por reações de eliminação.

18.6 Adição Eletrofílica

A reação química mais característica de um alqueno é a **reação de adição**, na qual átomos supridos pelo reagente formam ligações σ com os dois átomos da ligação dupla (Fig. 18.9). No processo, perde-se uma ligação π. Um exemplo é a **halogenação**, isto é, a adição de dois átomos de halogênio a uma ligação dupla, como na formação do 1,2-dicloro-etano:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

A adição do cloreto de hidrogênio para dar o cloro-etano é um exemplo de uma reação de **hidro-halogenação:**

$$CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CH_2Cl$$

O modelo que os químicos orgânicos construíram para o mecanismo de adição aos alquenos é bastante diferente do das reações de substituição em alcanos. A diferença crucial entre os dois tipos de moléculas é a alta densidade de elétrons na região da ligação dupla (Fig. 18.10). Como os elétrons têm carga negativa, essa região corresponde a um acúmulo de carga negativa que pode atrair um reagente com carga positiva. Um reagente que é atraído para uma região de alta densidade eletrônica é chamado de **eletrófilo**. O mecanismo de adição aos alquenos é o ataque eletrofílico nos átomos de carbono da ligação dupla. Um eletrófilo pode ser uma espécie com carga positiva ou pode ser uma espécie com carga parcial positiva parcial ou que adquire carga parcial positiva no decorrer da reação.

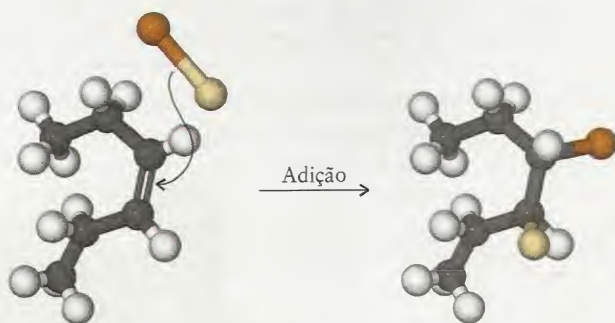
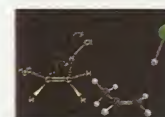
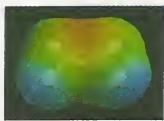
Um exemplo é a bromação do eteno. Quando o eteno (ou qualquer outro alqueno) é borbulhado em uma solução de bromo, a solução perde a cor à medida que o bromo reage para formar dibromo-etano (essa reação foi ilustrada na Fig. 2.9). As moléculas de bromo são pola-

Adição

FIGURA 18.9 Em uma reação de adição, os átomos fornecidos por uma molécula que chega formam ligações com os átomos de carbono originalmente em ligação múltipla. A adição é o inverso da eliminação.

Quando HCl se adiciona ao propeno, forma-se um intermediário. O intermediário tem carga positiva ou negativa? Como a carga é eliminada?

Media Link **Animação** Figura 18.9 Mecanismo da adição

Que representação da molécula do eteno é mais apropriada quando você quer mostrar (a) os ângulos de ligação; (b) a distribuição dos elétrons?

(a) (b)

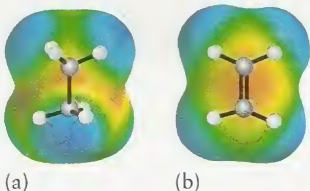
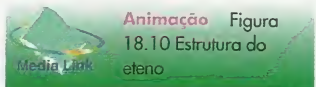
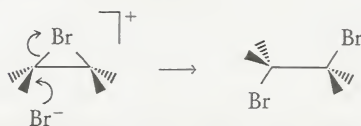



FIGURA 18.10 (a) Diagrama de potencial eletrostático de uma molécula de etano: as regiões azuis mostram onde a carga positiva do núcleo supera a carga negativa dos elétrons, e as regiões vermelhas mostram onde acontece o contrário. (b) A distribuição eletrônica de uma molécula de eteno mostra a região de carga negativa associada com o acúmulo de elétrons na região da ligação dupla.

Animação Figura 18.10 Estrutura do eteno
Media Link

rizáveis e quando uma molécula Br_2 se aproxima da região de alta densidade eletrônica da ligação dupla de um alqueno, uma carga positiva parcial é induzida no átomo Br mais próximo da ligação dupla (Fig. 18.11). Essa separação de carga significa que a molécula Br_2 pode agir como um eletrófilo. À medida que ela se aproxima para o ataque, o átomo Br parcialmente positivo se torna cada vez mais parecido com Br^+ e seu parceiro, com Br^-. A ligação entre os dois átomos se quebra e o íon Br^+ forma uma ponte entre os dois átomos de carbono do alqueno, dando um "íon bromônio" cíclico:

$Br^{\delta-}$ — $Br^{\delta+}$ ⟶ Br^- + [Br]$^+$

Quase imediatamente, um íon Br^- ataca, atraído pela carga positiva do íon bromônio. Ele se liga a um dos átomos de carbono e o átomo de bromo já presente forma a outra ligação, dando o 1,2-dibromo-etano:

[Br]$^+$ + Br^- ⟶ Br, Br

Pode-se usar um catalisador sólido para promover a adição de hidrogênio à ligação dupla carbono-carbono, isto é, uma reação de **hidrogenação**:

$$H_2(g) + \cdots C{=}C\cdots \xrightarrow{\text{catalisador}} \cdots CH{-}CH\cdots$$

Essa reação é usada na indústria de alimentos para converter óleos vegetais em gorduras sólidas (Fig. 18.12). As moléculas de óleo e de gordura sólida têm cadeias longas de hidrocarboneto, mas os óleos têm mais ligações duplas. Como as ligações duplas resistem à deformação, as moléculas de óleo não se empacotam muito bem, e o resultado é um líquido. Quando as ligações duplas são substituídas por ligações simples, as cadeias ficam muito mais flexíveis, as moléculas se empacotam melhor e forma-se um sólido.

O mecanismo de adição aos alquenos é o ataque eletrofílico.

TESTE 18.8A Escreva a fórmula estrutural condensada do produto da adição de hidrogênio ao buteno: $CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 \rightarrow$ produto.

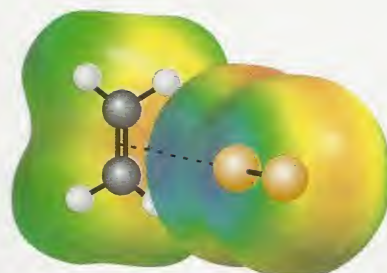
[*Resposta*: $CH_3CH_2CH_2CH_3$]

TESTE 18.8B Escreva a fórmula estrutural condensada do composto formado na adição de brometo de hidrogênio ao eteno.

FIGURA 18.12 Quando um óleo viscoso (acima) é hidrogenado, ele se converte em um sólido – uma gordura (abaixo). O hidrogênio se adiciona às ligações duplas carbono-carbono, convertendo-as em ligações simples. As moléculas mais flexíveis que se formam podem empacotar-se melhor e formam o sólido.

COMPOSTOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos aromáticos, que tiraram seu nome originalmente dos odores característicos que muitos deles têm, são chamados de **arenos**. Todos eles contêm um anel aromático, usualmente o anel de seis átomos do benzeno, que foi apresentado nas Seções 3.7 e 3.13. Uma fonte abundante de arenos é o carvão, que é uma mistura muito complexa de compostos, muitos dos quais são sistemas muito grandes que contêm anéis aromáticos (Seção 18.10).

FIGURA 18.11 À medida que uma molécula de bromo se aproxima da ligação dupla de um alqueno, o átomo mais próximo da molécula de eteno adquire carga parcial positiva (a região azul). A computação que produziu esta imagem foi levada ao ponto em que a molécula de bromo está tão próxima da ligação dupla que uma ligação carbono-bromo está começando a se formar.

18.7 Nomenclatura dos Arenos

O composto precursor dos hidrocarbonetos aromáticos é o benzeno, C_6H_6 (31). Quando o anel de benzeno é nomeado como um substituinte ele é chamado de grupo *fenila*, como no 2-fenil-butano, $CH_3CH(C_6H_5)CH_2CH_3$. Os hidrocarbonetos aromáticos são, em geral, chamados de grupos *arila*. Os compostos aromáticos também incluem análogos do benzeno com *anéis condensados* (dois ou mais anéis fundidos, com uma ligação compartilhada por dois anéis), como o naftaleno, $C_{10}H_8$ (32) e o antraceno, $C_{14}H_{10}$ (33), obtidos pela destilação do carvão.

Em um sistema de nomenclatura mais antigo, porém ainda muito usado, quando existe um substituinte na posição 1 de um anel benzeno, as posições 2,3 e 4 são identificadas pelos prefixos *orto-*, *meta-* e *para-*, respectivamente. Assim, (34) é o *orto*-dinitro-benzeno. Na nomenclatura sistemática, a localização dos substituintes é feita pela numeração dos átomos de carbono de 1 a 6, selecionando-se a direção que dá aos substituintes os menores números. Nesse sistema, (34) é o 1,2-dinitro-benzeno ($-NO_2$ é o grupo nitro) e (35) é o 2,4,6-trinitro-fenol, porque o composto C_6H_5OH é o fenol, e o átomo ligado ao grupo –OH recebe o número 1.

31 Benzeno, C_6H_6

32 Naftaleno, $C_{10}H_8$

33 Antraceno, $C_{14}H_{10}$

NO_2 1 NO_2 2 3 4 5 6

34 1,2-Dinitro-benzeno

OH 1 O_2N NO_2 2 3 4 5 6 NO_2

35 2,4,6-Trinitro-fenol

CH_2CH_3 CH_3

36

$CH_2CH_2CH_3$ CH_2CH_3

37

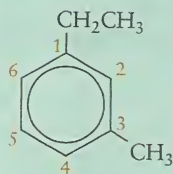
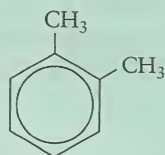
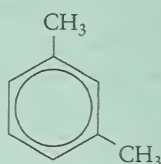
CH_2CH_3 $CH_2CH_2CH_3$ H_3C CH_3

38

EXEMPLO 18.5 Amostra de exercício: Dar nome a um composto aromático

De nomes (a) ao composto (36) e (b) aos três dimetil-benzenos.

SOLUÇÃO (a) Nomeia-se o composto (36) dando-se aos átomos do anel os menores números para os substituintes:

CH_2CH_3 1 2 3 CH_3 4 5 6

O composto é, portanto, o 1-etil-3-metil-benzeno. (b) Os três dimetil-benzenos, também conhecidos como xilenos, são nomeados como:

CH_3 CH_3 — 1,2-Dimetil-benzeno, *o*-Xileno

CH_3 CH_3 — 1,3-Dimetil-benzeno, *m*-Xileno

CH_3 CH_3 — 1,4-Dimetil-benzeno, *p*-Xileno

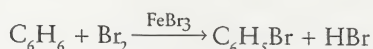
TESTE 18.9A Nomeie o composto (37).

[*Resposta*: 1-etil-3-propil-benzeno]

TESTE 18.9B Nomeie o composto (38).

18.8 Substituição Eletrofílica

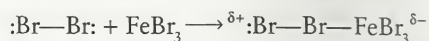
Os arenos são insaturados mas, diferentemente dos alquenos, eles não são muito reativos. Enquanto os alquenos comumente participam de reações de adição, os arenos sofrem, predominantemente, reações de *substituição*, com as ligações π do anel permanecendo intactas. Como exemplo, o bromo se adiciona imediatamente à ligação dupla de um alqueno, mas só reage com benzeno na presença de um catalisador – normalmente, o brometo de ferro(III) – e ele não afeta as ligações do anel. Em vez disso, um dos átomos de bromo substitui um átomo de hidrogênio para dar o bromo-benzeno, C_6H_5Br:

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

O mecanismo da substituição em um anel benzeno é o ataque eletrofílico, como na adição às ligações duplas dos alquenos, de modo que a reação é chamada **substituição eletrofílica**. Por

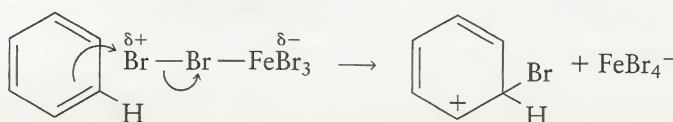
que, então, ocorre substituição e não adição à ligação dupla? A diferença pode ser atribuída à estabilidade dos elétrons π deslocalizados do anel. A deslocalização dá aos elétrons uma energia tão baixa – em outras palavras, os elétrons estão ligados tão fortemente – que eles não estão disponíveis para formar novas ligações σ (veja Seções 2.8 e 3.13).

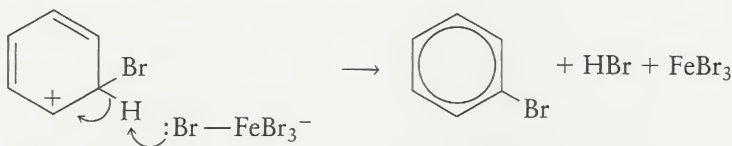
A bromação do benzeno ilustra a diferença entre a adição a alquenos e a substituição em arenos. Em primeiro lugar, para se obter a bromação é necessário usar um catalisador (o que confirma a estabilidade do anel benzeno). Usa-se o brometo de ferro(III), que age como ácido de Lewis, ligando-se à molécula de bromo (uma base de Lewis) e fazendo com que o átomo de bromo mais externo adquira carga parcial positiva pronunciada:

$$:Br—Br: + FeBr_3 \longrightarrow {}^{\delta+}:Br—Br—FeBr_3{}^{\delta-}$$

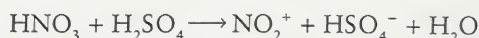
FIGURA 18.13 O catalisador $FeBr_3$ age formando um complexo com a molécula de bromo. Como resultado, o átomo de bromo que não se liga diretamente ao ferro adquire carga parcial positiva (a região azul). Essa carga parcial aumenta a capacidade da molécula de bromo de atuar como um eletrófilo.

(Mostramos somente o par isolado envolvido na ligação.) O átomo de bromo mais externo do complexo está agora em condições de agir como um eletrófilo forte (Fig. 18.13).

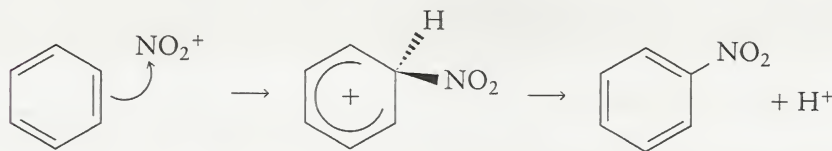
A substituição eletrofílica começa como a adição eletrofílica, pelo ataque em uma região de alta densidade de elétrons para formar um intermediário com carga positiva:

δ+ Br—Br—FeBr₃ δ− ⟶ Br, H, + ; $+ FeBr_4^-$

Entretanto, como os elétrons π deslocalizados formam um arranjo muito estável, o átomo de hidrogênio mostrado pode ser retirado do anel por um átomo de bromo do complexo $FeBr_4^-$. Desse modo, a deslocalização é restabelecida:

Br, H, :Br—$FeBr_3^-$ ⟶ Br $+ HBr + FeBr_3$

O brometo de ferro(III) é liberado nessa etapa e fica livre para ativar outra molécula de bromo.

Um dos exemplos mais minuciosamente estudados de substituição eletrofílica é a nitração do benzeno. Uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrado converte lentamente o benzeno em nitro-benzeno. O agente de nitração efetivo é o eletrófilo NO_2^+ (o íon nitrônio, ONO^+), um íon triatômico linear:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$$

O mecanismo aceito para a reação é:

NO_2^+ ⟶ H, NO_2, + ⟶ NO_2 $+ H^+$

Na segunda etapa, o íon hidrogênio é arrancado do anel pelo íon HSO_4^- que age como base de Brønsted. Como na reação de bromação, o restabelecimento da deslocalização dos elétrons π favorece sua retirada.

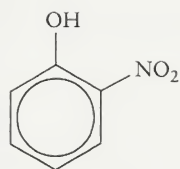
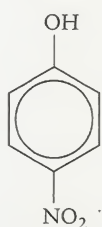
Certos grupos ligados a um anel aromático podem doar elétrons aos orbitais moleculares deslocalizados. Exemplos desses substituintes doadores de elétrons incluem $-NH_2$ e $-OH$. A substituição eletrofílica do benzeno é muito mais rápida quando um substituinte doador de elétrons está ligado ao anel. A nitração do fenol, C_6H_5OH, acontece tão rapidamente que ela não requer um catalisador. Além disso, quando os produtos são analisados, observa-se que os únicos produtos são o 2-nitro-fenol (*orto*-nitro-fenol, 39) e o 4-nitro-fenol (*para*-nitro-fenol, 40).

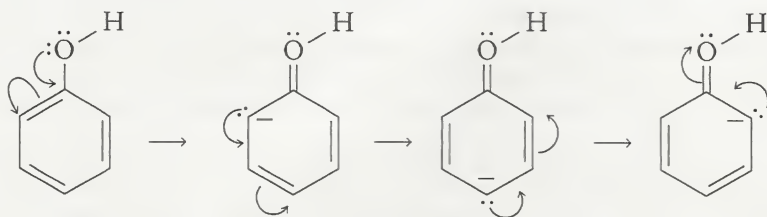
OH, NO_2

39 *o*-Nitro-fenol

OH, NO_2

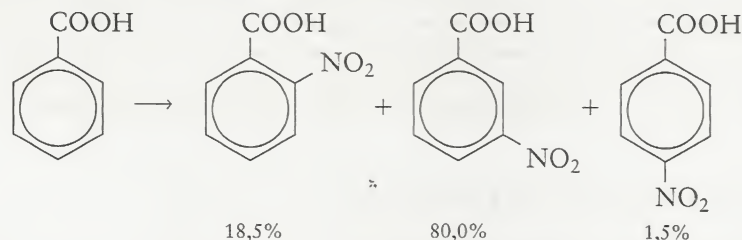
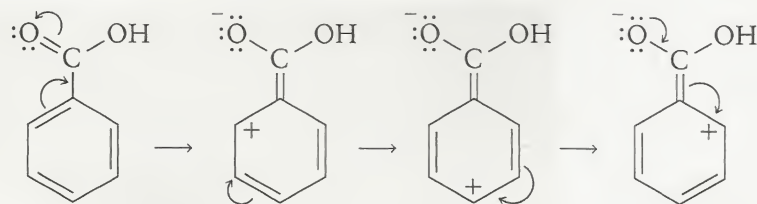
40 *p*-Nitro-fenol

Por que a posição meta- é tão pouco adequada para a substituição e por que o fenol reage tão mais rapidamente do que o benzeno? Um eletrófilo é atraído para as regiões de alta densidade de elétrons. Portanto, para explicar a reação rápida do fenol, a densidade eletrônica deve ser maior no anel quando o substituinte doador de elétrons –OH está presente. Para explicar a predominância dos produtos orto- e para-, a densidade eletrônica deve ser relativamente alta

nas posições orto- e para-. Os cálculos de orbitais moleculares mostram que existe maior concentração de elétrons no anel do fenol do que no anel do benzeno, especialmente nas posições orto- e para-, em grande parte porque o átomo O tem pares isolados de elétrons que podem participar da ligação π com os átomos de carbono (Fig. 18.14).

Muito antes de suas teorias serem apoiadas por cálculos computacionais, os químicos orgânicos encontraram um modo de usar estruturas de ressonância para explicar a distribuição de produtos na substituição eletrofílica. Assim, a estrutura de Lewis do fenol é vista como um híbrido de ressonância das seguintes estruturas:

As "setas curvas" mostram como uma estrutura de ressonância se relaciona com a outra. Observe que a carga formal negativa está localizada nas posições orto- e para-, exatamente nas posições em que a reação ocorre mais rapidamente. Outros grupos orto- e para-diretores incluem $-NH_2$, –Cl e –Br. Todos eles têm em comum um átomo com um par isolado de elétrons no átomo vizinho ao anel e todos eles aceleram a reação.

Já vimos como um grupo —OH pode acelerar a reação. Será que existem substituintes que retardam a substituição eletrofílica do benzeno? Uma maneira de reduzir a densidade eletrônica no anel benzênico e torná-lo menos atraente para os eletrófilos é colocar um substituinte muito eletronegativo no anel benzeno, capaz de retirar parte dos elétrons. Uma outra maneira é usar um substituinte que remove elétrons por ressonância. Uma série de substituintes que inclui o grupo carboxila (–COOH) age das duas maneiras. Por exemplo, a nitração do ácido benzóico, C_6H_5COOH, é muito mais lenta do que a nitração do benzeno. Além disso, a maior parte do produto é o composto nitrado em meta:

COOH → COOH, NO_2 (orto) + COOH, NO_2 (meta) + COOH, NO_2 (para)

18,5% 80,0% 1,5%

Os átomos O, eletronegativos, do grupo ácido carboxílico retiram elétrons de todo o anel, reduzindo, conseqüentemente, a densidade eletrônica média. Além disso, a ressonância remove parcialmente elétrons das posições orto- e para-. Para ficar no que interessa, somente os pares de elétrons envolvidos na ressônancia estão indicados:

Como resultado dos dois efeitos, a velocidade da reação diminui, especialmente nas posições orto- e para-, e a posição meta- passa a ser a posição mais provável de ataque. Outros substituintes meta-diretores que retiram elétrons são $-NO_2$, $-CF_3$ e –C≡N. Observe que nenhum desses substituintes tem um par de elétrons isolado no átomo vizinho ao anel.

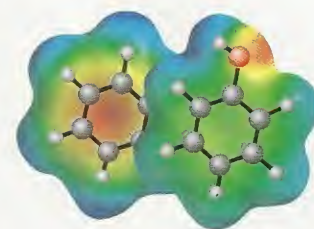
Os anéis aromáticos são muito menos reativos do que seu caráter de ligação dupla sugere. Eles dão substituição, de preferência à adição. A substituição eletrofílica do benzeno com substituintes doadores de elétrons é acelerada e ocorre preferencialmente nas posições orto e para. A substituição eletrofílica do benzeno com substituintes que retiram elétrons é retardada e ocorre principalmente nas posições meta.

Benzeno Fenol

FIGURA 18.14 A presença de um grupo –OH no fenol (na frente) altera a distribuição dos elétrons do anel de benzeno (atrás). As regiões azuis são partes da molécula com carga positiva relativamente alta, e as regiões verdes, amarelas e vermelhas mostram regiões progressivamente mais negativas. Observe que as regiões verdes, ricas em elétrons, se espalham muito mais pelos átomos de carbono e hidrogênio no fenol do que no benzeno; logo, esses átomos são mais suscetíveis ao ataque eletrofílico. Uma análise mais detalhada mostra que os átomos de carbono orto e para têm o maior acúmulo de carga negativa.

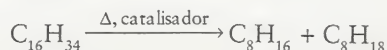
IMPACTO NOS MATERIAIS: COMBUSTÍVEIS

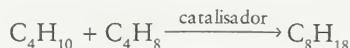
Como vimos, as fontes principais de hidrocarbonetos são os combustíveis fósseis, o petróleo e o carvão. Os hidrocarbonetos alifáticos são obtidos principalmente do petróleo, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e de compostos orgânicos de enxofre e nitrogênio (Fig. 18.15). O carvão é a outra fonte importante de hidrocarbonetos aromáticos.

18.9 Gasolina

Os hidrocarbonetos do petróleo são separados por destilação fracionada (Seções 8.19 e 18.3). Entretanto, o principal uso do petróleo é a produção de gasolina e a fração correspondente (hidrocarbonetos de C_5 a C_{11}) é muito pequena. Além disso, os hidrocarbonetos lineares dão uma gasolina de baixa qualidade. Isso torna necessário refinar o petróleo para aumentar a quantidade e a qualidade da gasolina.

O aumento da quantidade da gasolina que pode ser obtida do petróleo é obtido pelo processo conhecido como *craqueamento*, isto é, a quebra das cadeias longas dos hidrocarbonetos maiores, e pela *alquilação*, ou seja, a combinação de moléculas pequenas para formar moléculas maiores. No craqueamento, as frações menos voláteis são aquecidas a temperaturas elevadas na presença de um catalisador, freqüentemente uma zeólita modificada (veja a Seção 13.14). Por exemplo, o óleo combustível pode ser convertido em uma mistura de isômeros de octeno e octano:

$$C_{16}H_{34} \xrightarrow{\Delta,\ \text{catalisador}} C_8H_{16} + C_8H_{18}$$

A alquilação também exige um catalisador para que se possa obter o tamanho desejado da cadeia. O octano, por exemplo, pode ser sintetizado a partir de uma mistura de butano e buteno:

$$C_4H_{10} + C_4H_8 \xrightarrow{\text{catalisador}} C_8H_{18}$$

A qualidade da gasolina, que determina a homogeneidade da queima, é medida pela *octanagem*. Por exemplo, a molécula octano, $CH_3(CH_2)_6CH_3$, que tem cadeia linear, queima de forma tão irregular que sua octanagem é –19. Já seu isômero, o 2,4,4-trimetil-pentano, comumente chamado de isooctano, tem octanagem 100. A octanagem pode ser melhorada pelo aumento do número de ramificações da molécula e pela introdução de insaturações e anéis. A isomerização converte os hidrocarbonetos de cadeia linear em seus isômeros ramificados:

$$CH_3(CH_2)_6CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$$

A *aromatização* é a conversão de um alcano em um areno:

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow{Al_2O_3,\ Cr_2O_3} CH_3C_6H_5 + 4\ H_2$$

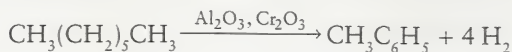



FIGURA 18.15 Como as reservas de combustíveis fósseis são limitadas, eles devem ser extraídos onde são encontrados. Esta plataforma é usada para extrair petróleo do fundo do oceano. O gás natural que o acompanha não pode ser transportado facilmente e é queimado.

O produto desta reação, o tolueno (metil-benzeno) tem octanagem 120.

A qualidade da gasolina também melhora por adição de etanol, que tem octanagem 120. O uso do etanol ajuda a diminuir a demanda por petróleo, porque ao contrário deste, o etanol é um combustível renovável que pode ser regenerado a cada ano (veja Quadro 6.2).

O petróleo é formado principalmente por hidrocarbonetos, que são separados no processo de refino.

18.10 Carvão

Como as reservas de petróleo diminuem em todo o mundo, aumentou o interesse em usar melhor o carvão. O pensamento em um automóvel que utilize carvão como combustível é estranha, mas o uso de derivados de carvão para esse fim é uma possibilidade real. Infelizmente, o aumento do uso do carvão tem problemas ambientais. O carvão tem muito menos hidrogênio do que o petróleo e é mais difícil de purificar e trabalhar. Embora o petróleo e o carvão contribuam para o efeito estufa, o uso do carvão é potencialmente mais perigoso. Quando queima, o carvão libera muita poluição na forma de partículas de matéria (principalmente cinzas) e óxidos de enxofre e nitrogênio. Grande parte da pesquisa em carvões tem o objetivo de transformá-lo em combustíveis mais úteis.

O carvão contém muitos anéis aromáticos (Fig. 18.16). O carvão é o produto final do decaimento da vegetação de pântanos em condições *anaeróbicas* (em concentrações muito baixas de oxigênio). O oxigênio e o hidrogênio são gradualmente perdidos no processo de *carbonização*. No processo, hidrogênio é liberado e a quantidade de estruturas aromáticas aumenta.

O carvão é usado como matéria-prima para a obtenção de outros produtos químicos. Quando o carvão é destilado destrutivamente – aquecido na ausência de oxigênio para se decompor e vaporizar – as moléculas em forma de folhas quebram-se e os fragmentos incluem hidrocarbonetos aromáticos e seus derivados. O *gás de carvão* que é liberado inicialmente contém monóxido de carbono, hidrogênio, metano e pequenas quantidades de outros gases. A mistura líquida complexa que permanece é chamada de *alcatrão de hulha*. Um grande número de produtos farmacêuticos, corantes e fertilizantes é obtido do alcatrão de hulha. O benzeno é a matéria-prima para o náilon, detergentes e pesticidas. O naftaleno é usado na fabricação de indigo sintético (a cor azul de calças), a amônia é usada como fertilizante, e o pixe, que contém os alcatrões mais pesados, é usado em isolamentos contra a água e a ferrrugem.

O carvão é de natureza essencialmente aromática.

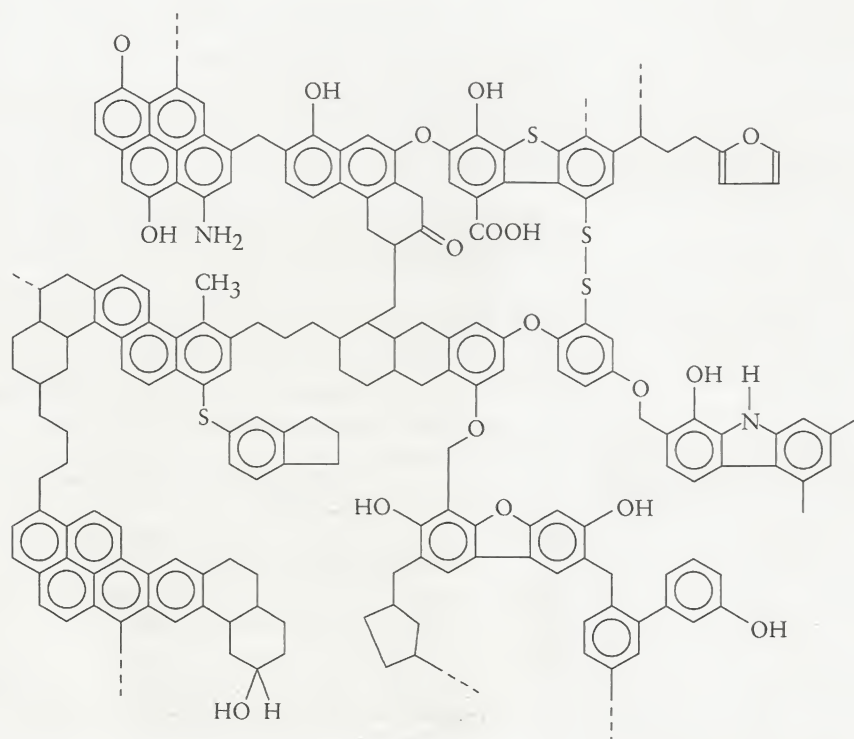



FIGURA 18.16 Representação altamente esquemática de uma parte da estrutura do carvão. Quando o carvão é aquecido na ausência de oxigênio, a estrutura se quebra e uma mistura complexa de produtos – muitos deles aromáticos – é obtida.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ☐ 1 Distinguir alcanos, alquenos, alquinos e arenos pelas diferenças nas ligações, estrutura e reatividade.
- ☐ 2 Nomear os hidrocarbonetos simples (Caixa de Ferramentas 18.1 e Exemplos 18.1, 18.2 e 18.5).
- ☐ 3 Identificar duas moléculas, dadas as suas fórmulas estruturais, como isômeros estruturais, geométricos ou ópticos (Seção 18.2).
- ☐ 4 Escrever as fórmulas de moléculas isômeras (Exemplo 18.3).
- ☐ 5 Identificar se um composto é opticamente ativo (Exemplo 18.4).
- ☐ 6 Descrever as tendências gerais das propriedades físicas dos alcanos (Seção 18.3).
- ☐ 7 Predizer os produtos de reações de eliminação, adição e substituição (Seções 18.4, 18.6 e 18.8).
- ☐ 8 Explicar por que grupos orto- e para-diretores aceleram a substituição eletrofílica no anel de benzeno, e identificar tais grupos (Seção 18.8).
- ☐ 9 Descrever os processos primários usados no refino do petróleo (Seção 18.9).

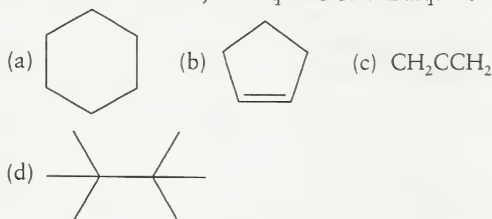
EXERCÍCIOS

Tipos de Hidrocarbonetos

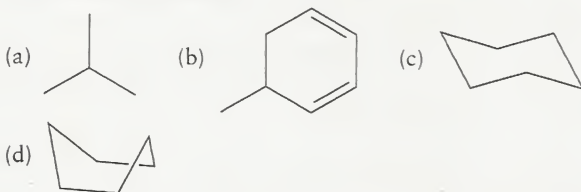
18.1 Dê as estruturas de Lewis das seguintes moléculas e identifique-as como um alcano, um alqueno ou um alquino:
(a) CH_3CCCH_3; (b) $CH_3CH_2CH_2CH_3$;
(c) $CH_2CHCH_2CH_3$; (d) $CH_3CHCHCH_2CCCH_3$;
(e) $CH_2CHCH_2CHCH_2$.

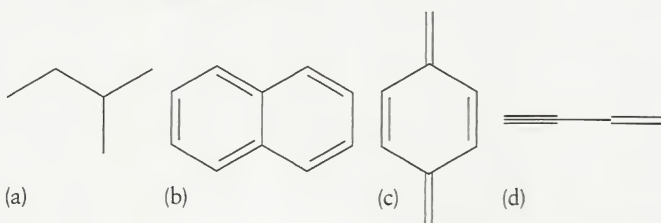
18.2 Dê as fórmulas moleculares e identifique as seguintes moléculas como um alcano, um alqueno ou um alquino:

(a) (b) (c) CH_2CCH_2

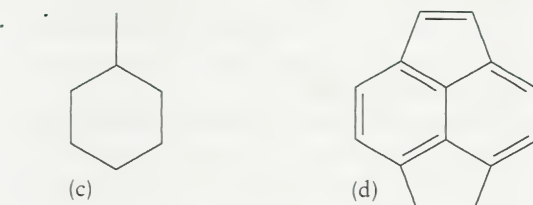
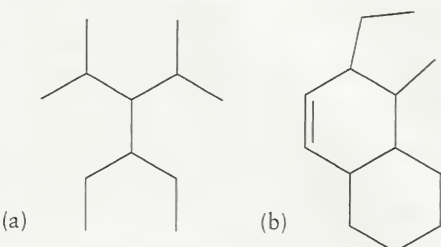
(d)

18.3 Dê as fórmulas moleculares das estruturas em palito e identifique-as como um alcano, um alqueno, um alquino ou um hidrocarboneto aromático:

(a) (b) (c)

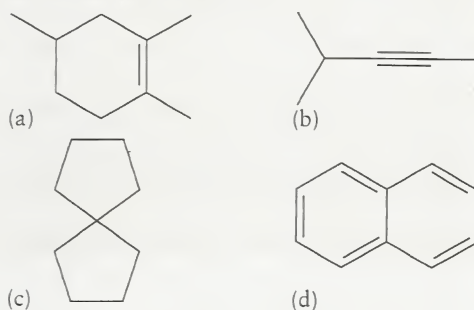
(d)

18.4 Dê as fórmulas moleculares das estruturas em palito e identifique-as como um alcano, um alqueno, um alquino ou um hidrocarboneto aromático:

(a) (b) (c) (d)

18.5 Dê as fórmulas moleculares das estruturas em palito e identifique-as como um alcano, um alqueno, um alquino ou um hidrocarboneto aromático:

(a) (b)

(c) (d)

18.6 Dê as fórmulas moleculares das estruturas em palito e identifique-as como um alcano, um alqueno, um alquino ou um hidrocarboneto aromático:

(a) (b)

(c) (d)

Nomenclatura dos Hidrocarbonetos

18.7 Nomeie cada um dos seguintes compostos como um alcano não-ramificado: (a) C_3H_8;(b) C_4H_{10}; (c) C_7H_{16}; (d) $C_{10}H_{22}$.

18.8 Nomeie cada um dos seguintes compostos como alcano não-ramificado: (a) C_9H_{20};(b) C_5H_{12}; (c) C_6H_{14}; (d) C_8H_{18}.

18.9 Nomeie os seguintes substituintes: (a) CH_3–;
(b) $CH_3(CH_2)_3CH_2$–; (c) $CH_3CH_2CH_2$–;
(d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$–.

18.10 Nomeie os seguintes substituintes: (a) $CH_3(CH_2)_8CH_2$–;
(b) CH_3CH_3–; (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2$–;
(d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$–.

18.11 Dê o nome sistemático de: (a) $CH_3CH_2CH_3$; (b) CH_3CH_3;
(c) $CH_3(CH_2)_3CH_3$; (d) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$.

18.12 Dê o nome sistemático de: (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$;
(b) $CH_3CH(CH_2CH_3)C(CH_3)_3$; (c) $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$;
(d) $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$.

18.13 Nomeie os compostos: (a) $CH_3CH{=}CHCH(CH_3)_2$;
(b) $CH_3CH_2CH(CH_3)C(C_6H_5)(CH_3)_2$.

18.14 Nomeie os compostos: (a) $CH_2{=}CHCH(C_6H_5)(CH_2)_4CH_3$;
(b) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CHCIC{\equiv}CH$.

18.15 Escreva a fórmula estrutural abreviada (condensada) de:
(a) 3-metil-1-penteno; (b) 4-etil-3,3-dimetil-heptano; (c) 5,5-dimetil-1-hexino; (d) 3-etil-2,4-dimetil-pentano.

18.16 Escreva a fórmula estrutural abreviada (condensada) de: (a) 4-etil-2-metil-hexano; (b) 3,3-dimetil-1-penteno;(c) *cis*-4-metil-2-hexeno; (d) *trans*-2-buteno.

18.17 Escreva a fórmula estrutural de: (a) 4,4-dimetil-nonano; (b) 5,5-dietil-4-propil-1-decino; (c) 2,2,4-trimetil-pentano; (d) *trans*-3-hexeno.

18.18 Escreva a fórmula estrutural de: (a) 3,4,9-trimetil-decano; (b) 2,3,5-trimetil-4-propil-heptano;(c) 1,3-dimetil-ciclo-hexano; (d) 5-etil-3-hepteno.

18.19 Desenhe estruturas em palito para representar as seguintes moléculas: (a) nonano, $CH_3(CH_2)_7CH_3$; (b) ciclo-propano, C_3H_6; (c) ciclo-hexeno, C_6H_{10}.

18.20 Desenhe estruturas em palito para representar as seguintes espécies: (a) 2,2,3,3-tetrametil-hexano, $CH_3C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$; (b) o cátion tritila, $(C_6H_5)_3C^+$; (c) butadieno, $CH_2CHCHCH_2$.

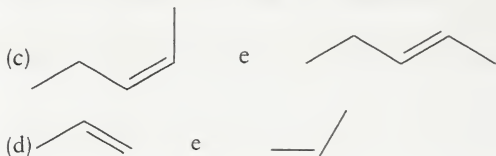
Isômeros

18.21 Escreva as fórmulas moleculares e nomeie (a) pelo menos 10 *alquenos* de fórmula C_6H_{12}; (b) pelo menos 10 *ciclo-alquenos* de fórmula C_6H_{12}.

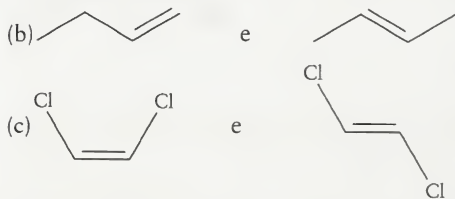
18.22 Escreva as fórmulas estruturais e nomeie todos os isômeros (incluindo isômeros geométricos) dos alquenos de fórmula (a) C_4H_8; (b) C_5H_{10}.

18.23 Identifique cada um dos pares seguintes como isômeros estruturais, isômeros geométricos ou não-isômeros: (a) butano e ciclo-butano; (b) ciclo-pentano e penteno;

(c) e

(d) e

18.24 Decida se os pares seguintes são isômeros estruturais, isômeros geométricos ou não são isômeros: (a) 1-cloro-hexano e cloro-ciclo-hexano;

(b) e

(c) Cl Cl e Cl Cl

18.25 O hidrocarboneto ramificado C_4H_{10} reage com cloro sob a ação da luz para dar dois isômeros estruturais ramificados de fórmula C_4H_9Cl. Escreva as fórmulas estruturais (a) do hidrocarboneto; (b) dos produtos isômeros.

18.26 O hidrocarboneto ramificado C_6H_{14} reage com cloro sob a ação da luz para dar somente dois isômeros estruturais de fórmula $C_6H_{13}Cl$. Escreva as fórmulas estruturais: (a) do hidrocarboneto; (b) dos dois produtos isômeros.

18.27 Indique quais dentre as seguintes moléculas existem como isômeros ópticos e identifique os carbonos quirais: (a) $CH_3CHBrCH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2CHCl_2$; (c) 1-bromo-2-cloro-propano; (d) 1,2 dibromo-pentano.

18.28 Indique quais dentre as seguintes moléculas existem como isômeros ópticos e identifique os carbonos quirais: (a) $CH_3CHBrCl$; (b) $CH_3CH_2CHClCH_3$ (c) 2-bromo-2-cloro-propano; (d) 1,2-dibromo-butano.

Alcanos

18.29 Por que os alcanos ramificados têm pontos de fusão e pontos de ebulição menores do que os alcanos não-ramificados com o mesmo número de átomos de carbono?

18.30 Arranje os compostos seguintes na ordem de ponto de ebulição crescente: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_4$. Explique a sua escolha.

18.31 Use os dados disponíveis no Apêndice 2A para escrever as reações balanceadas e calcular o calor liberado quando: (a) 1,00 mol e (b) 1,00 g de cada um dos seguintes compostos queima em excesso de oxigênio: propano, butano e pentano. Existe alguma tendência na quantidade de calor liberado por mol de composto ou por grama de composto? Se existe, qual é?

18.32 Escreva a equação química balanceada da fluoração completa do metano a tetrafluoro-metano. Use entalpias de ligação para estimar a entalpia dessa reação. A reação correspondente com cloro é muito menos exotérmica. A que essa diferença pode ser atribuída?

18.33 Quantos produtos diferentes com dois átomos de carbono são possíveis na reação entre cloro e etano? Algum desses produtos tem isomeria óptica?

18.34 Quantos produtos diferentes, com um anel de três átomos de carbono, são possíveis na reação entre cloro e ciclo-propano? Algum deles existe na forma de estereoisômeros?

Alquenos

18.35 Dê as estruturas do *cis*-1,2-dicloro-propeno e do *trans*-1,2-dicloro-propeno. Qual dessas moléculas é polar?

18.36 Escreva a estrutura do 1,3-penteno. Use diagramas de ligação de valência e orbitais moleculares para descrever a ligação do esqueleto σ e os orbitais π, respectivamente.

18.37 Dois isômeros estruturais podem ser obtidos quando o brometo de hidrogênio reage com o 2-penteno. (a) Escreva suas fórmulas estruturais. (b) Qual é o nome dado a esse tipo de reação?

18.38 (a) Escreva a equação balanceada da produção de 2,3-dibromo-butano a partir de 2-butino. (b) Qual é o nome dado a esse tipo de reação?

18.39 (a) Escreva a equação balanceada da reação do bromo-ciclo-hexano com o etóxido de sódio em etanol. (b) Dê as fórmulas estruturais do reagente e do produto. (c) Qual é o nome dado a esse tipo de reação?

18.40 Desenhe as estruturas esquemáticas dos possíveis produtos da reação do etóxido de sódio com: (a) o 1-bromo-butano; (b) o 2-bromo-butano.

18.41 Compare as entalpias da reação de halogenação do eteno pelo cloro, pelo bromo e pelo iodo. Qual é a tendência desses números, caso exista alguma? Use as entalpias de ligação para estimar as entalpias de reação.

18.42 Compare as entalpias de reação de hidro-halogenação do eteno por HX, em que X = Cl, Br, I. Qual é a tendência desses números, caso exista alguma? Use as entalpias de ligação para estimar as entalpias de reação.

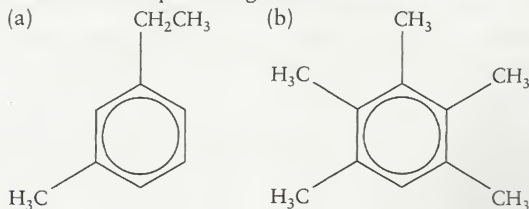
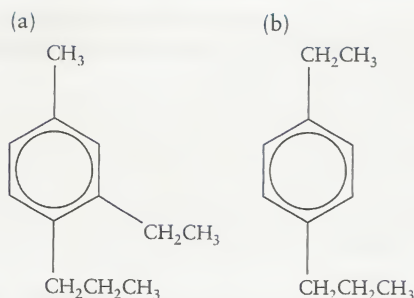
Compostos Aromáticos

18.43 Nomeie os compostos seguintes:

(a) CH_2CH_3, H_3C (b) CH_3, H_3C, CH_3, H_3C, CH_3

18.44 Nomeie os compostos seguintes:

(a) CH_3, CH_2CH_3, $CH_2CH_2CH_3$

(b) CH_2CH_3, $CH_2CH_2CH_3$

18.45 Escreva as fórmulas estruturais de (a) metil-benzeno, mais conhecido como tolueno; (b) *p*-cloro-tolueno; (c) 1,3-dimetil-benzeno; (d) 4-cloro-metil-benzeno.

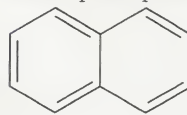
18.46 Escreva as fórmulas estruturais de (a) *p*-xileno; (b) 1,2-dibromo-benzeno; (c) 3-fenil-propeno; (d) 2-etil-1,4-dimetil-benzeno.

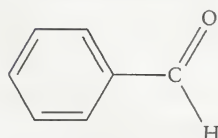
18.47 (a) Desenhe as estruturas de todos os dicloro-metil-benzenos isômeros. (b) Nomeie cada um deles e indique quais são polares e quais são apolares.

18.48 (a) Desenhe as estruturas de todos os diamino-dicloro-benzenos isômeros. (b) Nomeie cada um deles e indique quais são polares e quais são apolares.

18.49 Desenhe as estruturas de ressonância do ciano-benzeno (C_6H_5CN) que mostram como ele funciona como substituinte meta-diretor.

18.50 Pode-se preparar bromo-nitro-benzenos por nitração do bromo-benzeno ou por bromação do nitro-benzeno. Será que essas reações darão o mesmo produto (ou distribuição de produtos)? Se não, como as reações vão diferir?

18.51 Quantos compostos diferentes podem ser produzidos quando o naftaleno, $C_{10}H_8$, sofre substituição aromática eletrofílica por um único eletrófilo (designado por E)? Desenhe estruturas em palito para representá-los.

18.52 A estrutura do benzaldeído é:

O, C, H

Você espera que o grupo funcional aldeído (CHO) aja como grupo meta-diretor ou orto-, para-diretor? Explique.

Combustíveis

18.53 Por que os hidrocarbonetos que têm entre um e quatro átomos de carbono não são apropriados para uso como gasolina?

18.54 Quais são os principais problemas associados ao uso de carvão como combustível?

18.55 Na produção de gasolina, emprega-se o craqueamento e a alquilação, embora eles sejam processos químicos opostos. Defina craqueamento e alquilação no contexto da produção de gasolina.

18.56 Que razões justificam o uso de etanol misturado à gasolina?

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

18.57 Identifique o tipo e o número de ligações do átomo de carbono número 2 em: (a) pentano; (b) 2-penteno; (c) 2-pentino.

18.58 Prediga a geometria e a hibridação dos orbitais usados na ligação do átomo de carbono número 2 em: (a) pentano; (b) 2-penteno; (c) 2-pentino.

18.59 Classifique cada uma das reações seguintes como adição ou substituição e escreva a equação química: (a) cloro reage com metano quando exposto à luz; (b) bromo reage com eteno na ausência de luz.

18.60 Classifique cada uma das reações seguintes como adição ou substituição e escreva a equação química: (a) hidrogênio reage com 2-penteno na presença de um catalisador de níquel; (b) cloreto de hidrogênio reage com propeno.

18.61 A desidro-halogenação de halogenoalcanos para produzir alquenos é sempre feita em um solvente não-aquoso, usualmente etanol. Aponte duas razões para que água não possa ser usada como solvente dessa reação.

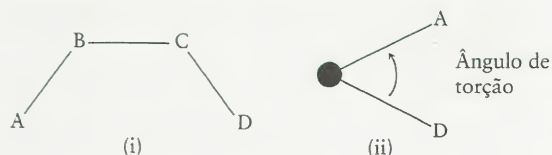
18.62 Examine a reação entre o propeno e o hidrogênio. (a) Calcule a constante de equilíbrio em 298 K. *K* aumenta ou diminui quando a temperatura aumenta?

18.63 Por que os alquenos têm pontos de fusão e pontos de ebulição mais baixos do que os alcanos com o mesmo número de átomos de carbono?

Media Link

18.64 O *ângulo de torção* é uma medida da posição relativa de dois grupos ligados às extremidades de uma ligação comum. O diagrama (i) é uma visão do topo e o diagrama (ii) é uma visão ao longo da ligação B–C.

B, C, A, D — (i)

A, D, Ângulo de torção — (ii)

A medida dos ângulos de torção é útil porque eles são uma medida da distorção que pode existir em uma molécula. (a) Na base dessa definição, prediga o ângulo de torção C–C–C–C dos átomos de carbono 2 a 5 do *trans*-3-hexeno. (b) Acesse o *site* deste livro, examine as estruturas do *trans*-3-hexeno, do ciclo-hexeno e do ciclo-hexano. Faça o *download* dessas estruturas e use um programa de computador para visualizá-las, meça os ângulos de torção C–C–C–C das ligações duplas do *trans*-3-hexeno e do ciclo-hexeno e qualquer um dos ângulos de torção C–C–C–C do ciclo-hexano. Como esses números se comparam uns com os outros? (c) Compare os ângulos de ligação C–C–C dos átomos de carbono hibridados sp^3 no ciclo-hexeno e no ciclo-hexano. Qual é a característica mais notável?

18.65 Dê o nome sistemático dos compostos seguintes. Caso isômeros geométricos sejam possíveis, escreva os nome de cada um deles: (a) $CH_2{=}C(CH_3)_2$; (b) $CH_3CH{=}C(CH_3)CH_2CH_3$; (c) $HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CH_3$; (d) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$; (e) $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3$.

18.66 Dê o nome sistemático dos compostos seguintes. Caso isômeros geométricos sejam possíveis, escreva os nomes de cada um deles: (a) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$;

(b) $CH_3CH_2C(CH_3){=}CHCH_3$; (c) $(CH_3)_2C{=}CHCH(CH_3)_2$;
(d) $CH_3C{\equiv}CCH_2CH(CH_2CH_3)CH_3$.
(e) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH(CH_2CH_3)CH_3$.

Media Link **18.67** A estrutura da decalina pode ser encontrada no *site* deste livro. (a) Examine a estrutura e determine a fórmula molecular da decalina. (b) Que composto aromático produziria a decalina por hidrogenação completa? (c) Existem isômeros da decalina? Caso existam, escreva as estruturas de Lewis apropriadas.

18.68 Nomes assistemáticos de compostos orgânicos podem ainda ser encontrados na literatura química e nos catálogos de produtos químicos, portanto, é importante ter uma certa familiaridade com esses nomes e com as regras da IUPAC. Dê os nomes sistemáticos de (a) isobutano e (b) isopentano. (c) Formule uma regra para o uso do prefixo *iso-* e prediga a estrutura do iso-hexano. As estruturas desses compostos podem ser encontradas no *web site* deste livro.

18.69 O 1-buteno reage com o cloreto de hidrogênio em uma reação de hidro-halogenação. Estime a entalpia padrão da reação a partir das entalpias de ligação.

18.70 Quantos litros de hidrogênio, sob 1,00 atm e 298 K são necessários para hidrogenar completamente (a) 1,00 mol de ciclo-hexeno, C_6H_{10}; (b) 1,00 mol de benzeno, C_6H_6? (c) Estime a entalpia de reação de cada hidrogenação a partir das entalpias médias de ligação das Tabelas 6.7 e 6.8. (d) As estruturas de Lewis sugerem que a entalpia de hidrogenação do benzeno é igual a três vezes a do ciclo-hexeno. Seus cálculos confirmam essa afirmação? Explique a diferença.

18.71 Em um experimento de combustão, 3,21 g de um hidrocarboneto formaram 4,48 g de água e 9,72 g de dióxido de carbono. Deduza sua fórmula empírica e diga qual é a classe mais provável do composto: um alcano, um alqueno ou um alquino. Explique seu raciocínio.

18.72 Em um experimento de combustão, 5,535 g de um hidrocarboneto formaram 6,750 g de água e 17,550 g de dióxido de carbono. Deduza sua fórmula empírica e diga qual é a classe mais provável do composto: um alcano, um alqueno ou um alquino. Explique seu raciocínio.

18.73 Os seguintes nomes de hidrocarbonetos estão incorretos. Desenhe as estruturas e escreva os nomes sistemáticos corretos de (a) 4-metil-3-propil-heptano; (b) 4,6-dimetil-octano; (c) 2,2-dimetil-4-propil-hexano; (d) 2,2-dimetil-3-etil-hexano.

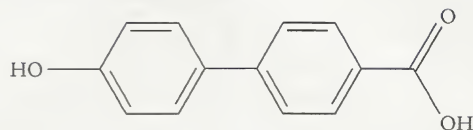
18.74 Os átomos de hidrogênio de alcanos são substituídos por tratamento com halogênios. A bromação de quais dos seguintes compostos daria produtos monossubstituídos quirais: (a) etano; (b) propano; (c) butano; (d) pentano? Inclua em sua resposta os nomes dos compostos quirais que seriam formados.

18.75 Um hidrocarboneto de fórmula C_3H_6 não reage com bromo na ausência de luz. Sob a ação da luz, porém, ele reage para dar C_3H_5Br. Qual é o nome do hidrocarboneto?

18.76 Um hidrocarboneto contém 90% em massa de carbono e 10% em massa de hidrogênio e tem massa molar 40 $g{\cdot}mol^{-1}$. Ele descora a água de bromo e 1,46 g do hidrocarboneto reage com 1,60 L de hidrogênio (nas CNTP) na presença de um catalisador de níquel. Escreva a fórmula molecular do hidrocarboneto e as fórmulas estruturais de dois isômeros possíveis.

18.77 O composto 1-bromo-4-nitro-benzeno (*p*-bromo-nitro-benzeno) pode ser bromado. Qual é o produto principal esperado e por quê? Desenhe as estruturas de Lewis apropriadas para justificar a sua resposta.

18.78 Considere a nitração de

HO—(C₆H₄)—(C₆H₄)—C(=O)OH

Se a reação pode ser controlada de modo a que um grupo NO_2 substitua um átomo H da molécula, em que posição você esperaria encontrar o grupo nitro no produto?

18.79 (a) Desenhe a estrutura do hidrocarboneto 3,4,6-trimetil-1-hepteno. (b) Identifique (usando asteriscos) os átomos de carbono quirais da estrutura. (c) Essa molécula pode ter isômeros cis e trans?

18.80 Examine a seguinte molécula:

(a) Quantos átomos de carbono quirais diferentes ocorrem na molécula? (b) Quantos compostos podem ser gerados se você desenhar todas as estruturas possíveis que diferem na orientação em cada átomo de carbono, mas deixam o esqueleto de carbonos intacto? Em outras palavras, determine quantos estereoisômeros existiriam, levando em conta todas as possibilidades. (c) Alguns desses isômeros são pares de enantiômeros?

18.81 É possível que moléculas tenham átomos de carbono com quatro substituintes diferentes mas, mesmo assim, não existam como um conjunto de enantiômeros opticamente ativos? Como? Dê um exemplo para ilustrar sua resposta.

Media Link **18.82** O trinitro-tolueno, TNT, é um explosivo bem-conhecido. (a) Use a estrutura disponível no *site* deste livro para determinar o nome sistemático do TNT. (b) O TNT é fabricado pela nitração do tolueno (metil-benzeno) com uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico concentrados. Explique por que esse isômero trissubstituído é o que se forma durante a nitração.

18.83 Um químico obteve o espectro de massas do 1,2-dicloro-4-etil-benzeno. Dê pelo menos quatro fragmentos possíveis e as massas em que você esperaria que eles ocorressem. O cloro tem dois isótopos naturais: ^{35}Cl, 34,969 u, 75,53% e ^{37}Cl, 36,966 u, 24,47%. A massa de ^{1}H é 1,0078 u. Veja Técnica Principal 5, Espectrometria de Massas, que segue esta série de exercícios.

18.84 Como o espectro de massas de D_2O se compara ao descrito no texto para H_2O? Veja Técnica Principal 5, Espectrometria de Massas, que segue esta série de exercícios.

18.85 A ocorrência de isótopos de alguns elementos permite a fácil identificação de sua presença no espectro de massas de um composto. Por exemplo, Br tem dois isótopos naturais com massas 79 u e 81 u e abundâncias relativas de 50,5% e 49,5%, respectivamente. Por que essa informação torna relativamente fácil a determinação do número de átomos de bromo de uma molécula orgânica? Por exemplo, na bromação de um alcano, é possível que se formem alguns produtos com mais de um átomo de bromo. Veja Técnica Principal 5, Espectrometria de Massas, que segue esta série de exercícios.

18.86 Um químico trata o tolueno (metil-benzeno) com cloro na presença de um catalisador de metal. Uma amostra da mistura de reação é injetada em uma unidade GC–MS (cromatógrafo a gás-espectrômetro de massas). Um dos compostos separados pela cromatografia a gás dá espectro de massas com picos em 128 u, 126 u, 113 u, 111 u e 91 u, dentre outros. O pico em 128 u tem aproximadamente um terço do tamanho do pico em 126 u, e o pico em 113 u é aproximadamente um terço do pico em 111 u. Qual é a composição provável desse composto e que fragmentos podem ser atribuídos a esses picos? Veja Técnica Principal 5, Espectrometria de Massas, que segue esta série de exercícios.

18.87 Polienos conjugados são hidrocarbonetos com ligações simples e duplas alternadas. Eles são comumente usados como corantes porque absorvem na faixa do visível. Duas dessas moléculas têm as fórmulas C_6H_8 e C_8H_{10}. Qual das duas tem o máximo de absorção em comprimento de onda maior? Justifique sua resposta. Veja Técnica Principal 2, que segue o Capítulo 3.

Técnica Principal 5 Espectrometria de Massas

Em espectroscopia, usamos uma rede de difração para separar fótons de luz segundo seus comprimentos de onda. Na *espectrometria de massas* usamos um campo magnético para separar os íons moleculares segundo suas massas. Essa técnica é um dos nossos métodos analíticos mais poderosos, porque dá informações qualitativas e quantitativas sobre a substância que está sendo analisada; pode ser feita em amostras muito pequenas e pode ser feita no campo, com unidades portáteis e leves. A espectrometria de massas é usada na determinação de abundâncias isotópicas (Seção B), na determinação da composição de ossos e outros tecidos do corpo, na análise do sangue de recém-nascidos para identificar doenças congênitas, na determinação de concentrações diminutas de fármacos na urina, e na determinação da estrutura do genoma humano.

Técnica

Encontramos um tipo clássico de espectrômetro de massas na Seção B. Outro tipo comum de espectrômetro de massas é *o espectrômetro de massas com ímã de alta intensidade* (Fig. 1). Em ambos os casos, o espectrômetro usa o grau da deflexão de partículas carregadas provocada por um campo magnético para determinar as massas relativas das partículas. Em um espectrômetro de massas a amostra é vaporizada e depois ionizada. Os íons resultantes são acelerados por um campo elétrico em um feixe fino que, ao passar entre um arranjo de ímãs, é defletido na direção de um detector. Quanto mais pesada a partícula, menos ela é defletida, e o grau de deflexão permite a determinação das massas relativas das partículas. Os resultados são apresentados como uma série de picos, com intensidades proporcionais ao número relativo de partículas com uma determinada massa.

O espectrômetro precisa primeiramente ser evacuado (isto é, ter todo o ar retirado), para assegurar-se que não existem moléculas de gás que possam colidir com os íons e defleti-los de modo imprevisível. Depois, a amostra é introduzida na forma de vapor na câmara de entrada de amostra e levada para a câmara de ionização. Nessa câmara, elétrons rápidos colidem violentamente com as moléculas do vapor. Quando um dos elétrons acelerados colide com uma molécula, o eléctron impactante arranca outro elétron da molécula, deixando um cátion molecular. O íon molecular pode se dividir em dois ou mais fragmentos carregados. Os íons positivos – os íons moleculares originais e seus fragmentos – são acelerados para fora da câmara por um forte campo elétrico aplicado por uma série de grades metálicas. As velocidades alcançadas pelos íons dependem de suas massas: os íons leves alcançam velocidades maiores do que os mais pesados.

Os íons movem-se rapidamente e passam entre os pólos de um eletroímã. O campo magnético encurva as trajetórias dos íons por um ângulo que depende das velocidades e da intensidade do campo. No espectrômetro de massas com ímã de alta intensidade, o campo magnético mantém-se constante, mas a intensidade do campo elétrico varia, de modo a acelerar os íons moleculares em diferentes velocidades. Em uma determinada intensidade de campo elétrico, somente os íons de uma determinada massa alcançam o detector. Os íons com massas diferentes colidem com as paredes da câmara. A variação da intensidade do campo elétrico produz um *espectro de massas*, um gráfico do sinal do detector contra a intensidade do campo elétrico. As posições dos picos no espectro de massas dão as razões carga-massa dos íons. Se todos os íons tiverem carga +1, os picos darão as razões entre as massas. As alturas relativas dos picos indicam as proporções de íons de várias massas.

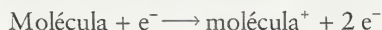
Furo de pino
Amostra
Feixe de elétrons
Campo de aceleração
Para a bomba
Magneto
Detector

FIGURA 1 Um espectrômetro de massas com ímã de alta intensidade.

Análise de um Espectro de Massas

Se a amostra é formada por átomos de um elemento, o espectro de massas dá a distribuição isotópica da amostra. As massas molares relativas dos isótopos podem ser determinadas por comparação com átomos de carbono-12. Se a amostra é um composto, a fórmula e a estrutura desse composto podem ser determinadas pela análise dos fragmentos. Por exemplo,

os íons que CH_4 poderia produzir são CH_4^+, CH_3^+, CH_2^+, CH^+, C^+ e H^+. Algumas das partículas que atingem o detector são produzidas pela perda de um elétron da molécula (por exemplo, para produzir CH_4^+ a partir do metano):

$$\text{Molécula} + e^- \longrightarrow \text{molécula}^+ + 2\,e^-$$

A massa desse íon particular, o *íon molecular*, é chamada de *massa do íon molecular*. A massa do íon molecular é essencialmente a massa molecular do composto. No entanto, se o feixe de elétrons move-se a uma velocidade muito alta, somente fragmentos da molécula podem sobreviver. Alguns fragmentos são quase sempre produzidos, mas outras informações devem ser usadas para ajudar a interpretação. Por exemplo, uma amostra de um composto conhecido pode ser analisada e os dois espectros comparados para procurar fragmentos semelhantes. Outra técnica é fazer a amostra passar primeiro por um cromatógrafo de gás (veja Técnica Principal 4). O cromatograma permite a comparação com um grande número de compostos possíveis e o espectro de massas verifica a identificação.

A identificação de uma estrutura molecular a partir de um espectro de massas requer um bom trabalho químico de detetive. Vamos ver como isso é feito tentando identificar um composto simples, que produziu o espectro de massas resumido na tabela. A massa do íon molecular é 18, 19 ou 20. Se a massa do íon molecular for 20, o composto pode ser HF. No entanto, o flúor tem apenas um isótopo estável, o flúor-19, de modo que não poderíamos explicar os picos intensos em 17 e 18. Devido às abundâncias muito pequenas dos picos 19 e 20, poderíamos também imaginar que eles correspondessem aos isótopos menos abundantes de um ou mais elementos do composto. Poderíamos concluir que a massa precursora é 18 e que o composto é provavelmente água. Os picos em 19 e 20 seriam devidos à massa de íons moleculares contendo isótopos naturais, como o oxigênio-18 e o deutério. O pico em 17 representaria o fragmento OH^+, o pico em 16 seria o íon O^+, e o pico em 1 seria os poucos íons H^+ que se formam no processo de ionização.

Espectro de Massas de um Composto Desconhecido

*m/e**	Intensidade do pico relativa ao pico mais intenso (porcentagem)
1	<0,1
16	1,0
17	21,0
18	100,0
19	0,08
20	0,22

**m/e* é a razão massa/carga dos íons.

Um trabalho de detetive mais complexo é necessário para analisar biomoléculas grandes e fármacos. No entanto, a fragmentação geralmente segue padrões previsíveis e um composto pode ser identificado por comparação de seu espectro de massas com os de outros compostos conhecidos que têm estruturas semelhantes. No espectro mostrado na Fig. 2, vemos uma amostra do sangue de um recém-nascido. A pequena gota de sangue foi analisada para determinar se a criança tem fenilcetonúria. A presença do composto fenil-alanina é uma indicação positiva dessa condição. Fenil-alanina "marcada" com um isótopo radioativo é injetada juntamente com a amostra para identificar a massa do íon molecular. O composto radioativo é 5 unidades de massa atômica (5 u) mais pesado do que a fenil-alanina e aparece no espectro 5 u acima do pico do íon molecular dela, permitindo, desse modo a identificação positiva da substância.

Exercícios relacionados: 18.83 – 18.86.

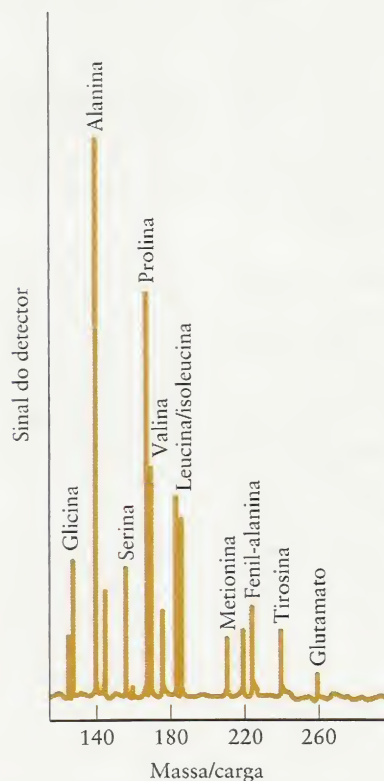



FIGURA 2 Os dois picos da fenil-alanina incluem o marcador radioativo (o pico à direita) e a fenil-alanina do sangue (o pico 5 unidades de massa à esquerda). A presença do último pico mostra que a criança que cedeu o sangue tem fenilcetonúria.

Química Orgânica II: Polímeros e Compostos Biológicos

19

Quais São as Idéias Importantes? As propriedades e reações de muitos compostos orgânicos devem-se à presença de grupos de átomos característicos, conhecidos como grupos funcionais.

Por que Precisamos Estudar Este Assunto? A química orgânica é o fundamento da indústria farmacêutica e, conseqüentemente, da medicina. A química orgânica é, também, a base da bioquímica e da biologia molecular e, através dessas disciplinas, ela amplia a compreensão da vida. A grande diversidade das moléculas orgânicas encontradas nos sistemas vivos é possibilitada pela presença de grupos de átomos com funções características. Ao entender esses grupos, poderemos predizer as propriedades de outras moléculas orgânicas, até mesmo as das biomoléculas gigantes de proteínas, dos carboidratos e do material genético, e dos materiais poliméricos que revolucionaram nossas vidas.

O que Devemos Saber para Entender o Capítulo? Este capítulo utiliza o Capítulo 18 e seus princípios, além dos conceitos de ácidos e bases, e de reações redox (Seções J e K). Ele também usa os conceitos de polaridade molecular (Seção 3.3) e solubilidade (Seção 8.9).

Apesar de sua imensa variedade, os compostos orgânicos podem ser compreendidos em termos de **grupos funcionais**, isto é, de pequenos grupos de átomos com propriedades características. Enquanto os hidrocarbonetos são construídos com átomos de carbono e hidrogênio, os grupos funcionais podem incluir átomos de outros elementos e, por isso, conferem propriedades muito diferentes aos compostos orgânicos. Além disso, como os grupos funcionais têm propriedades químicas características, eles ajudam a tornar a química orgânica um assunto muito sistemático: não temos de aprender todas as propriedades de cada composto diferente. Ao identificar os grupos funcionais da molécula, avançamos muito na predição das prováveis propriedades químicas do composto. Neste capítulo, examinaremos a estrutura e as propriedades de alguns dos grupos funcionais comuns.

Este capítulo tem três partes. Na primeira, veremos a estrutura e as propriedades de alguns dos grupos funcionais comuns e descreveremos alguns dos mecanismos que caracterizam a reatividade desses grupos. Depois, examinaremos o impacto que a presença dos grupos funcionais têm sobre os polímeros modernos. Como em muitos outros casos, a natureza precedeu as explorações dos químicos e fez uso completo e sutil dos grupos funcionais no desenvolvimento dos processos vitais. Na parte final do capítulo, veremos três exemplos de como os grupos funcionais nos sustentam, nos alimentam e replicam nosso material genético.

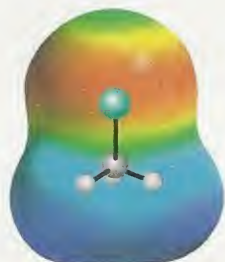
GRUPOS FUNCIONAIS COMUNS

Os grupos funcionais ligam-se ao esqueleto de carbonos de uma molécula ou participam da cadeia. Alguns exemplos são o átomo de cloro no cloro-etano, CH_3CH_2Cl e o grupo –OH no etanol, CH_3CH_2OH. Ligações múltiplas carbono-carbono, como a ligação dupla carbono-carbono no 2-buteno, são em geral consideradas grupos funcionais. A Tabela 19.1 lista alguns dos grupos funcionais mais comuns. As ligações carbono-carbono duplas e triplas foram examinadas no Capítulo 18. Nas próximas oito seções, examinaremos outros grupos funcionais importantes, suas propriedades químicas características e alguns mecanismos que as explicam.

19.1 Halogenoalcanos

Os **halogenoalcanos** (também chamados de halogenetos de alquila) são alcanos em que pelo menos um átomo de hidrogênio foi substituído por um átomo de halogênio. Embora tenham usos importantes, muitos halogenoalcanos são altamente tóxicos e são uma ameaça ao meio ambiente. O halogenoalcano 1,2-dicloro-1-fluoro-etano, $CHClFCH_2Cl$, é um exemplo de um cloro-

TABELA 19.1 Grupos Funcionais Comuns

Grupo	Classe de compostos	Grupo	Classe de compostos
—X	halogeneto (X = F, Cl, Br ou I)	—COOH	ácido carboxílico
—OH	álcool, fenol	—COOR	éster
—O—	éter	—N<	amina
—CHO	aldeído	—CO—N<	amida
—CO—	cetona		

1 Cloro-metano, CH_3Cl

Para uma explicação sobre o mecanismo, acesso o *site* deste livro.

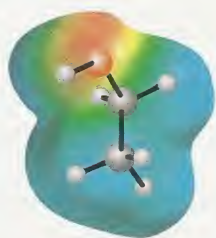



FIGURA 19.1 Distribuição da carga em uma molécula de etanol. Aqui, a cor vermelha representa a região de carga parcial negativa e, a cor azul, as regiões de carga parcial positiva. Como a molécula é polar e pode formar ligacões hidrogênio, ela é muito solúvel em água.

O 2-propanol também é conhecido pelo seu nome comum, álcool isopropílico.

Os nomes comuns do 2-metil-2-propanol são butanol *terciário* e álcool butílico *terciário* (comumente abreviados para *terc*-butanol e álcool *terc*-butílico).

2 Etanodiol, $HOCH_2CH_2OH$

fluorcarboneto (CFC), um dos compostos considerados responsáveis pela diminuição da camada de ozônio (veja o Quadro 13.3). Muitos pesticidas são compostos aromáticos com vários átomos de halogênio. Como os pesticidas têm baixa polaridade, a tendência é que eles não sejam lavados pela chuva. Eles também tendem a ser lipossolúveis; logo, quando comemos alimentos que contêm essa substância, ela migra para os tecidos adiposos. Os compostos armazenados na gordura podem ficar lá por longos períodos e se acumulam com a ingestão dos alimentos.

As ligações carbono-halogênio são polares (1). Embora as moléculas dos halogenoalcanos não sejam suficientemente polares para se dissolverem em água, a polaridade da ligação C-X governa a química dos halogenoalcanos. O carbono ao qual se liga o halogênio é parcialmente positivo, o que o torna suscetível a reações de **substituição nucleofílica**, nas quais um nucleófilo substitui o átomo de halogênio. Um **nucleófilo** é um reagente que busca centros de carga positiva em uma molécula. Um exemplo típico é o íon hidróxido, OH^-: sua carga negativa é atraída para regiões da molécula que têm carga parcial positiva. Outro exemplo de nucleófilo é H_2O: um dos pares de elétrons isolados do oxigênio é atraído por regiões de carga parcial positiva. A água age como nucleófilo nas **reações de hidrólise**, isto é, nas reações em que uma ligação carbono-elemento é substituída por uma ligação carbono-oxigênio. Por exemplo, o bromo-metano sofre hidrólise em água para dar metanol e íon brometo:

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

Os halogenoalcanos são alcanos em que pelo menos um átomo de hidrogênio foi substituído por um átomo de halogênio. Eles sofrem reações de substituição nucleofílica.

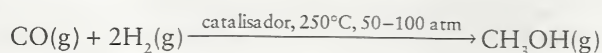
19.2 Álcoois

O **grupo hidroxila**, –OH, é um grupo –O–H que se liga por covalência a um átomo de carbono. Um **álcool** é um composto orgânico que contém um grupo hidroxila que não está diretamente ligado a um anel de benzeno ou a um grupo >C=O. Um dos compostos orgânicos mais conhecidos é o etanol, CH_3CH_2OH, também chamado de *álcool etílico* ou *álcool de cereais*. Os álcoois podem perder o próton da hidroxila em certos solventes (Fig. 19.1), mas suas bases conjugadas são tão fortes que eles não são ácidos em água.

Os álcoois são nomeados pela adição do sufixo *–ol* à raiz do hidrocarboneto precursor, como em metanol e etanol. Quando a localização do grupo –OH tem de ser especificada, escreve-se o número do átomo de carbono ao qual ele está ligado, como em 1-propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$, e 2-propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$. Às vezes, a cadeia de carbonos de um álcool é nomeada como um grupo, como no caso do álcool metílico, CH_3OH, e do álcool etílico, CH_3CH_2OH. O grupo –OH pode ser também nomeado como um substituinte. Neste caso, usa-se o prefixo *hidróxi*, como em 2-hidróxi-butano para $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$

Os álcoois são divididos em três classes, de acordo com o número de grupos orgânicos ligados ao átomo de carbono que contém o grupo –OH. **Um álcool primário** tem a fórmula RCH_2–OH, em que R pode ser qualquer grupo. Um **álcool secundário** tem a fórmula R_2CH–OH e, um **álcool terciário**, a fórmula R_3C–OH. Os grupos R não precisam ser os mesmos. O etanol é um álcool primário e, o 2-propanol, um álcool secundário. Um exemplo de álcool terciário é o 2-metil-2-propanol, $(CH_3)_3COH$.

O metanol é em geral preparado industrialmente a partir do gás de síntese (Seção 14.3):

$$CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow{\text{catalisador, 250°C, 50–100 atm}} CH_3OH(g)$$

O catalisador é uma mistura de cobre, óxido de zinco e óxido de crômio(III). O etanol é produzido em grande quantidade em todo o mundo pela fermentação de carboidratos. Ele é também preparado pela hidratação do eteno em uma reação de adição:

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g) \xrightarrow{\text{catalisador, 300°C}} CH_3CH_2OH(g)$$

O catalisador é o ácido fosfórico. A síntese dos álcoois em laboratório é feita pela substituição nucleofílica de halogenoalcanos.

O etilenoglicol, ou 1,2-etanodiol, $HOCH_2CH_2OH$ (2) é um exemplo de um **diol**, um composto com dois grupos hidroxila. O etilenoglicol é um dos componentes dos anticongelantes e é usado, também, na fabricação de fibras sintéticas.

Os álcoois com massas moleculares pequenas são líquidos; os álcoois têm pressão de vapor muito mais baixa do que os hidrocarbonetos de massa molecular aproximadamente igual. Por exemplo, o etanol é líquido na temperatura ambiente, mas o butano, que tem massa molecular maior, é um gás. A volatilidade relativamente baixa dos álcoois é uma manifestação da força das ligações hidrogênio. A capacidade de formação de ligações hidrogênio também explica a solubilidade em água dos álcoois com massas moleculares baixas.

As fórmulas dos álcoois são derivadas da água pela substituição de um dos átomos de hidrogênio por um grupo orgânico. Como a água, os álcoois formam ligações hidrogênio intermoleculares.

Ponto de ebulição (°C)

Álcoois: 79, 97, 117, 138, 157

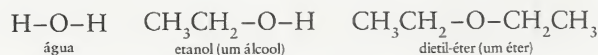
Éteres: −25, 11, 35, 64, 91

Número de átomos de carbono: 2, 3, 4, 5, 6

FIGURA 19.2 Os pontos de ebulição dos éteres são menores do que os dos álcoois isômeros, porque a ligação hidrogênio ocorre nos álcoois mas não nos éteres. As moléculas aqui representadas não são ramificadas.

19.3 Éteres

Um **éter** é um composto orgânico de fórmula R–O–R, em que R é um grupo alquila (os dois grupos R não precisam ser iguais). Podemos pensar em um éter como uma molécula HOH em que ambos os átomos H foram substituídos por grupos alquila:

$$\underset{\text{água}}{H{-}O{-}H} \qquad \underset{\text{etanol (um álcool)}}{CH_3CH_2{-}O{-}H} \qquad \underset{\text{dietil-éter (um éter)}}{CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3}$$

Os éteres são mais voláteis do que os álcoois de mesma massa molecular porque eles não formam ligações hidrogênio uns com os outros (Fig. 19.2). Eles são também menos solúveis em água, porque têm menor capacidade de formar ligações hidrogênio com as moléculas de água. Como os éteres não são muito reativos e têm baixa polaridade molecular, eles são solventes úteis de outros compostos orgânicos. No entanto, os éteres são inflamáveis. O dietil-éter se inflama facilmente e deve ser usado com grande cuidado.

Os éteres cíclicos (éteres em forma de anel) com unidades $-CH_2CH_2-O-$ alternadas são chamados de **éteres coroa**, devido à forma semelhante a uma coroa que as moléculas assumem (3). Os éteres coroa ligam-se fortemente a alguns cátions de metal. Por exemplo, um determinado éter coroa encaixa K^+ efetivamente, com os átomos de oxigênio apontando para o íon K^+ no interior do complexo e uma cadeia de hidrocarboneto envolvendo o complexo. Assim, o éter coroa funciona como um tipo de "cavalo de Tróia" para os íons K^+, que, nesta forma, tornam-se solúveis em solventes não-polares. O permanganato de potássio, por exemplo, dissolve-se facilmente em benzeno quando um éter coroa com seis átomos O é adicionado. A solução resultante pode ser usada para fazer reações de oxidação em solventes orgânicos.

3 Um éter coroa

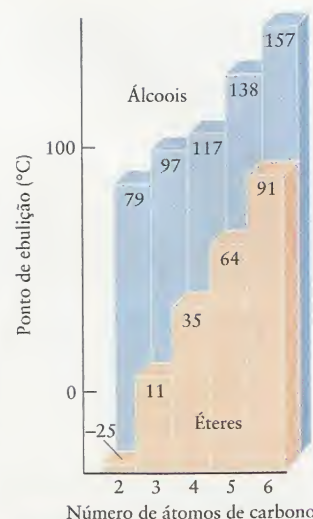
Os éteres não são muito reativos. Eles são mais voláteis do que os álcoois com massas moleculares semelhantes porque suas moléculas não podem formar ligações hidrogênio umas com as outras. Os éteres coroa têm formatos que podem englobar íons e dissolvê-los em solventes não-polares.

OH

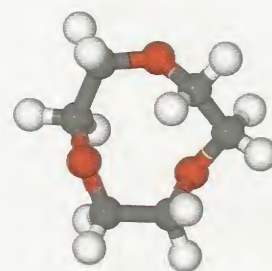
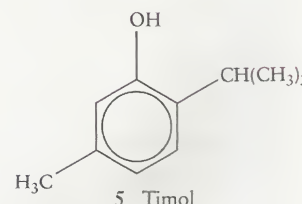
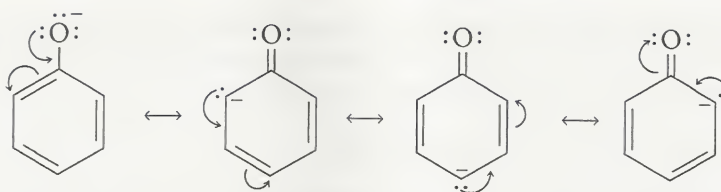
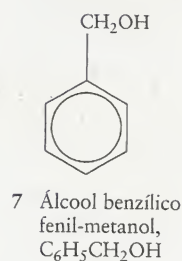
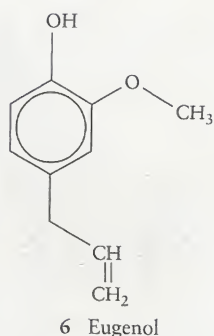
4 Fenol, C_6H_5OH

19.4 Fenóis

Em um **fenol**, o grupo hidroxila liga-se diretamente a um anel aromático. O composto principal da série, o próprio fenol, C_6H_5OH (4), é um sólido molecular branco e cristalino. Ele era obtido por destilação do alcatrão de hulha, mas atualmente é sintetizado a partir do benzeno. Muitos fenóis substituídos ocorrem na natureza, alguns sendo responsáveis pelas fragrâncias de plantas. Eles são, com freqüência, componentes dos *óleos essenciais*, isto é, óleos obtidos por destilação de flores ou folhas. O timol (5), por exemplo, é o ingrediente ativo do orégano, e o eugenol (6) é o principal responsável pelo odor e o sabor do óleo de cravo.

Os fenóis diferem dos álcoois por serem ácidos fracos. Como vimos na ressonância do fenol (Seção 18.8), a ressonância do ânion

OH

$CH(CH_3)_2$

H_3C

5 Timol

deslocaliza a carga negativa da base conjugada do fenol e estabiliza o ânion. Como resultado, o ânion $C_6H_5O^-$ é uma base conjugada mais fraca do que as bases dos álcoois, como o $C_3H_2O^-$ do etanol, o íon *etóxido*. Conseqüentemente, o fenol, C_6H_5OH, é um ácido mais forte do que o etanol, C_3H_2OH, e os fenóis, que são insolúveis em água, dissolvem-se em soluções básicas. Entretanto, até mesmo um grupo $-CH_2-$ pode isolar o átomo O do anel benzeno e o fenil-metanol, $C_6H_5CH_2OH$ (álcool benzílico, 7) é um álcool, não um fenol.

6 Eugenol

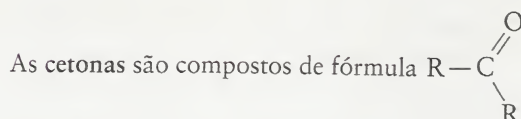
7 Álcool benzílico fenil-metanol, $C_6H_5CH_2OH$

Os fenóis são ácidos fracos, como resultado da deslocalização e estabilização da base conjugada.

19.5 Aldeídos e Cetonas

O **grupo carbonila**, > C=O, ocorre em duas famílias de compostos intimamente relacionadas:

Os **aldeídos** são compostos de fórmula $R-C(=O)-H$

As **cetonas** são compostos de fórmula $R-C(=O)-R$

Em um aldeído, o grupo carbonila está sempre na extremidade da cadeia de carbonos, mas nas cetonas pode estar em qualquer outra posição. Os grupos R podem ser alifáticos ou aromáticos. Nas formas estruturais condensadas, o grupo carbonila de uma cetona é escrito –CO–, como em CH_3COCH_3, propanona (acetona), um solvente comum de laboratório. O grupo carbonila dos aldeídos é normalmente escrito –CHO, como em HCHO (formaldeído), o aldeído mais simples. O *formol* (formalina), líquido usado para preservar espécimes biológicos, é uma solução de formaldeído em água. A fumaça da madeira contém formaldeído e o efeito destrutivo do formaldeído em bactérias é uma razão pela qual defumar a comida ajuda a conservá-la.

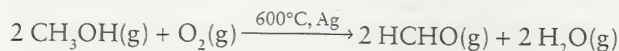
Os nomes sistemáticos dos aldeídos são obtidos pela substituição da terminação *–o* por *–al*, como em metanal, para HCHO (formaldeído), e etanal, para CH_3CHO (acetaldeído). Note que o átomo de carbono do grupo carbonila é incluído na contagem dos átomos de carbono quando se determina o alcano precursor formal do aldeído. As cetonas recebem o sufixo *–ona*, como em propanona, CH_3COCH_3 (acetona). Para evitar ambigüidades, um número é usado para designar o átomo de carbono que está ligado ao oxigênio. Assim, $CH_3CH_2CH_2COCH_3$ é a 2-pentanona e $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ é a 3-pentanona.

8 Benzaldeído, C_6H_5CHO

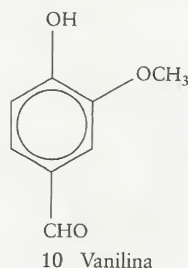
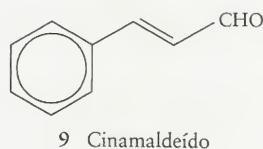
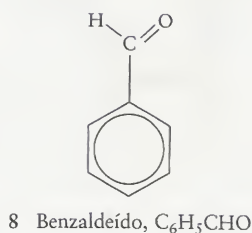
Os aldeídos ocorrem naturalmente em óleos essenciais e contribuem para os sabores das frutas e os odores das plantas. O benzaldeído, C_6H_5CHO (8), contribui para o aroma característico de cerejas e amêndoas. O cinamaldeído (9) é encontrado na canela e os extratos de baunilha contêm a vanilina (10), que ocorre no óleo de baunilha. As cetonas também podem ser perfumadas. Por exemplo, a carvona (Seção 18.1) faz parte do óleo essencial da hortelã.

9 Cinamaldeído

O formaldeído é preparado industrialmente (para a manufatura de resinas fenol-formaldeído) por oxidação catalítica do metanol:

$$2\,CH_3OH(g) + O_2(g) \xrightarrow{600°C,\ Ag} 2\,HCHO(g) + 2\,H_2O(g)$$

A oxidação posterior do produto a ácido carboxílico (Seção 19.6) é evitada pelo uso de um oxidante suave. Existe menor risco de oxidação posterior no caso das cetonas do que no dos aldeídos, porque uma ligação C–C teria de se quebrar para que um ácido carboxílico se formasse.

10 Vanilina

A oxidação de álcoois secundários com dicromato produz cetonas em bom rendimento, com pouca oxidação adicional. Por exemplo, $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ pode ser oxidado a $CH_3CH_2COCH_3$. A diferença entre a facilidade de oxidação dos aldeídos e das cetonas é usada para distingui-los. Os aldeídos reduzem íons prata para formar um espelho de prata – uma

cobertura de prata em tubos de ensaio – com o *reagente de Tollens*, uma solução de íons Ag^+ em amônia e água (Fig. 19.3):

Aldeídos: $CH_3CH_2CHO + Ag^+$ (no reagente de Tollens) dá CH_3CH_2COOH e Ag(s)

Cetonas: $CH_3COCH_3 + Ag^+$ (no reagente de Tollens) não reage

Os aldeídos e as cetonas podem ser preparados pela oxidação de álcoois. Os aldeídos são redutores, as cetonas não.

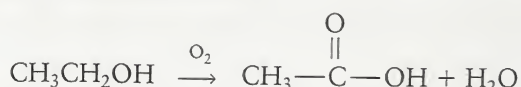
FIGURA 19.3 Um aldeído (à esquerda) produz um espelho de prata com o reagente de Tollens, o que não acontece com as cetonas (à direita).

Lab Video Figura 19.3 Formação de um espelho de prata

Media Link

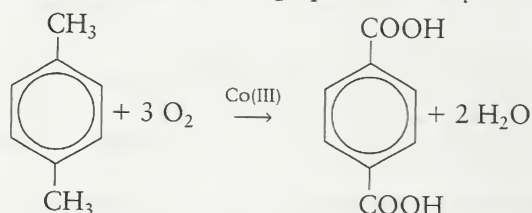
19.6 Ácidos Carboxílicos

O **grupo carboxila**, $-C(=O)-O-H$, normalmente abreviado –COOH, é o grupo funcional dos **ácidos carboxílicos**, que são ácidos fracos, cuja fórmula é R–COOH. O ácido carboxílico mais simples é o ácido fórmico, HCOOH, o ácido do veneno para formigas. Outro ácido carboxílico comum é o ácido acético, CH_3COOH, o ácido do vinagre. Ele se forma quando o etanol do vinho é oxidado pelo ar:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{O_2} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + H_2O$$

Note que escrevemos o grupo carboxila como –COOH porque os dois átomos O não são equivalentes, mas escrevemos o grupo carboxila como $-CO_2^-$ porque os dois átomos O são equivalentes.

Os ácidos carboxílicos são nomeados sistematicamente pela substituição do *–o* final do hidrocarboneto precursor formal pelo sufixo *–óico*, com a palavra *ácido* precedendo o nome. O átomo de carbono do grupo carboxila é incluído na contagem dos átomos para determinar o hidrocarboneto precursor. Assim, o ácido fórmico é formalmente o ácido metanóico, e o ácido acético é o ácido etanóico.

Os ácidos carboxílicos podem ser preparados pela oxidação dos álcoois primários e dos aldeídos com oxidantes fortes, como o permanganato de potássio em água em meio ácido. Em alguns casos, um grupo alquila pode ser oxidado diretamente a um grupo carboxila. Esse processo é muito importante industrialmente e, entre outras aplicações, é feito com um catalisador de cobalto(III) que oxida os grupos metila do *p*-xileno:

$$CH_3-C_6H_4-CH_3 + 3\,O_2 \xrightarrow{Co(III)} HOOC-C_6H_4-COOH + 2\,H_2O$$

O produto, o ácido tereftálico, é usado na produção de fibras artificiais (Seção 19.10).

Os ácidos carboxílicos têm um grupo –OH ligado a um grupo carbonila para formar o grupo carboxila, –COOH.

19.7 Ésteres

O produto da reação entre um ácido carboxílico e um álcool é chamado de **éster** (**11**). O ácido acético e o etanol, por exemplo, reagem quando aquecidos até cerca de 100°C na presença de um ácido forte. Os produtos dessa **esterificação** são acetato de etila e água:

$$H_3C-C(=O)-OH + H-O-CH_2CH_3 \longrightarrow H_3C-C(=O)-OCH_2CH_3 + H_2O$$

$H_3C-C(=O)-O-CH_2CH_3$

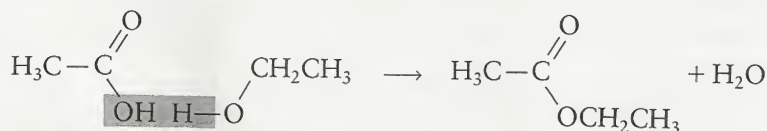
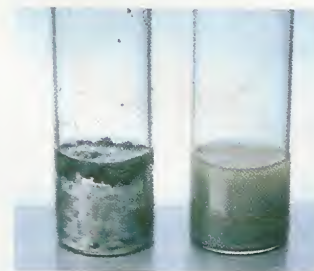
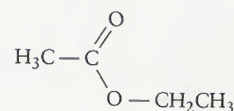
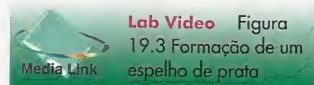
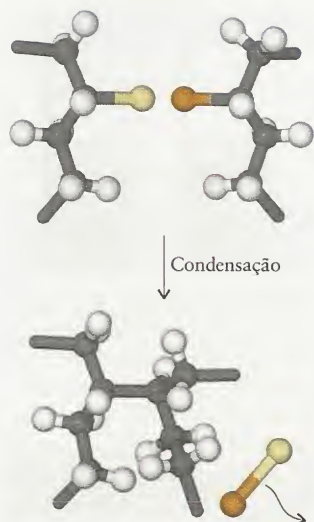
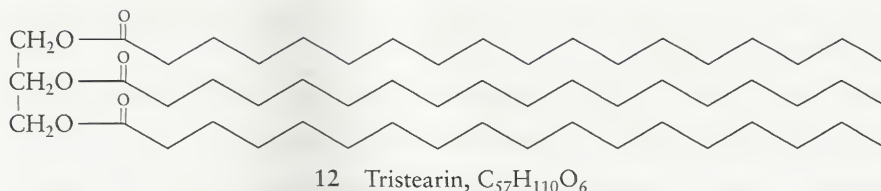
11 Acetato de etila, $CH_3COOC_2H_5$

Muitos ésteres têm odores agradáveis e contribuem para os sabores das frutas. Por exemplo, o acetato de benzila $CH_3COOCH_2C_6H_5$ é um componente ativo do óleo do jasmim. Outros ésteres de ocorrência natural incluem gorduras e óleos. Por exemplo, a gordura animal triestearina (**12**), que é um componente da gordura de boi, é um éster formado pelo glicerol e o ácido esteárico.

Condensação

FIGURA 19.4 Em uma reação de condensação, duas moléculas se ligam, como resultado da eliminação de dois átomos ou grupos (as esferas alaranjadas e amarelas) na forma de uma molécula pequena.

12 Tristearin, $C_{57}H_{110}O_6$

A formação de ésteres é um exemplo de **reação de condensação**, na qual duas moléculas se combinam para formar outra maior, com eliminação de uma molécula pequena (Fig. 19.4). A reação é catalisada por uma pequena quantidade de um ácido forte como o ácido sulfúrico, por exemplo. Na esterificação de um ácido carboxílico por um álcool, a molécula eliminada é H_2O.

TESTE 19.1A (a) Escreva a fórmula estrutural condensada e o nome do éster formado na reação entre o ácido propanóico, CH_3CH_2COOH, e o metanol, CH_3OH. (b) Escreva as fórmulas estruturais condensadas do ácido e do álcool que reagem para formar o etanoato de pentila, $CH_3COOC_5H_{11}$, que contribui para o sabor das bananas.

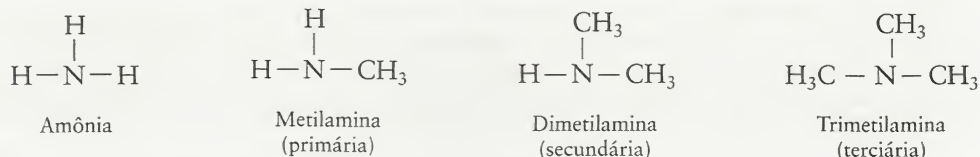
[*Resposta*: (a) $CH_3CH_2COOCH_3$, propanoato de metila; (b) CH_3COOH e $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$]

TESTE 19.1B (a) Escreva a fórmula estrutural condensada do éster formado na reação entre o ácido fórmico, HCOOH, e o etanol, CH_3CH_2OH. (b) Escreva as fórmulas estruturais condensadas do ácido e do álcool que reagem para formar o butanoato de metila, $CH_3(CH_2)_2COOCH_3$, que contribui para o sabor das maçãs.

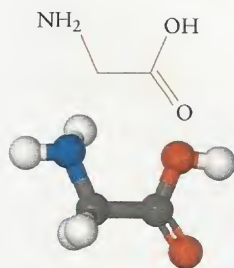
Os álcoois condensam com os ácidos carboxílicos para formar ésteres.

19.8 Aminas, Amino-ácidos e Amidas

Uma **amina** é um composto cuja fórmula deriva-se formalmente de NH_3 pela substituição de átomos H por grupos orgânicos. As aminas são classificadas como primárias, secundárias ou terciárias, de acordo com o número de grupos R ligados ao átomo de nitrogênio:

Amônia | Metilamina (primária) | Dimetilamina (secundária) | Trimetilamina (terciária)

Nos três casos, o átomo de nitrogênio tem hibridação sp^3, com um par isolado de elétrons e três ligações σ. Um íon *quaternário de amônio* é um íon tetraédrico de fórmula R_4N^+, em que até três dos grupos R podem ser substituídos por átomos H. Por exemplo, o íon tetrametilamônio, $(CH_3)_4N^+$, e o íon trimetilamônio, $(CH_3)_3NH^+$ são íons quaternários de amônio. O **grupo amino**, o grupo funcional das aminas, é $-NH_2$.

As aminas estão muito espalhadas na natureza. Muitas delas têm um odor pungente e muitas vezes desagradável. Como as proteínas são polímeros orgânicos que contêm nitrogênio, ocorrem aminas nos restos da decomposição da matéria viva que, juntamente com certos compostos de enxofre, são responsáveis pelo odor da carne podre. Os nomes comuns de duas diaminas – putrescina, $NH_2(CH_2)_4NH_2$, e cadaverina, $NH_2(CH_2)_5NH_2$ – falam por si mesmos. Como a amônia, as aminas são bases fracas (Seção 10.7), mas os íons quaternários de amônio com pelo menos um átomo H ligado ao átomo N são geralmente ácidos.

Um **amino-ácido** é um ácido carboxílico que contém um grupo amino e um grupo carboxila. O exemplo mais simples é a glicina, NH_2CH_2COOH (13). Observe que um amino-ácido tem um grupo básico ($-NH_2$) e um grupo ácido (–COOH) na mesma molécula. Em soluções em água, em pH próximo a 7, os amino-ácidos estão na forma de um íon duplo (**zwitterion**), como $^+H_3NCH_2CO_2^-$, no qual o grupo amino está protonado e o grupo carboxila, desprotonado. Os amino-ácidos podem adotar quatro formas possíveis, que diferem na extensão da protonação dos dois grupos funcionais. A concentração dessas espécies pode ser calculada pelos mesmos métodos usados para os ácidos polipróticos na Seção 10.16. Em soluções muito ácidas, a alanina existe como $^+H_3NCH(CH_3)COOH$ mas a adição de base remove inicialmente o próton do átomo N, deixando $NCH_2CH(CH_3)COOH$ (principalmente na forma de íon duplo) e, depois, elimina o próton do ácido carboxílico para formar $NH_2CH(CH_3)CO_2^-$. A Figura 19.5 mostra como as concentrações das espécies da alanina em solução variam com o pH. Observe que a forma molecular da alanina quase não existe em nenhum pH. Sua concentração teve de ser multiplicada por um fator de 100 milhões para que fosse visível no gráfico.

13 Glicina, NH_2CH_2COOH

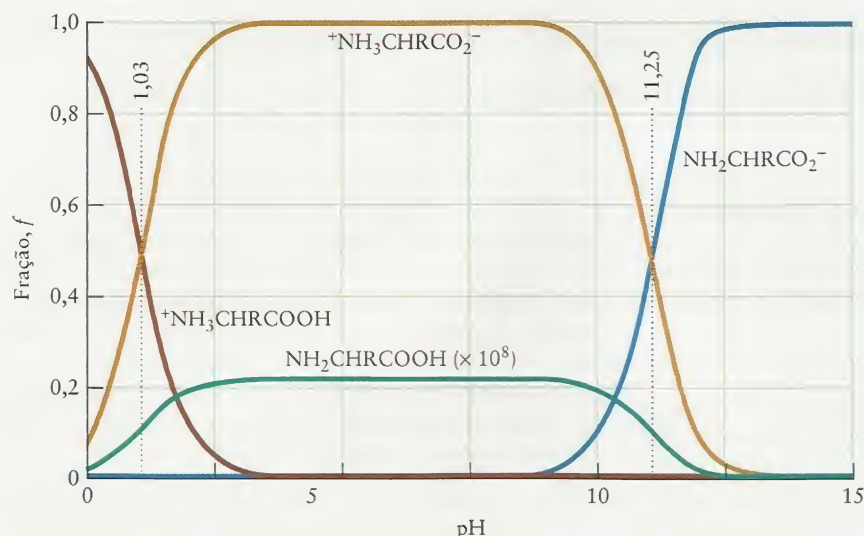
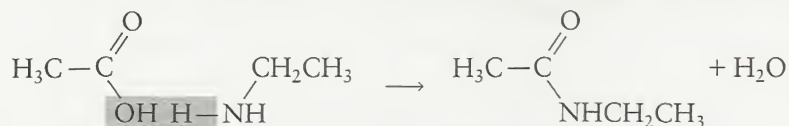



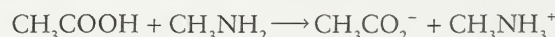
FIGURA 19.5 Composição relativa de uma solução típica de amino-ácidos. Observe que a concentração da forma molecular é extremamente baixa em todos os valores de pH e teve de ser multiplicada por um fator de 10^8 para tornar-se visível no gráfico. Os amino-ácidos estão presentes quase que exclusivamente na forma iônica em solução em água.

Os amino-ácidos mais importantes são os α-amino-ácidos, nos quais o grupo $-NH_2$ liga-se ao átomo de carbono vizinho ao grupo carboxila, como na glicina. Entretanto, outros tipos de amino-ácidos são comuns e tem papel biológico importante. Por exemplo, o γ-amino-ácido $NH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ é o neurotransmissor GABA.

Como os álcoois, as aminas condensam com ácidos carboxílicos:

$$H_3C-C(=O)-OH + H-NH-CH_2CH_3 \longrightarrow H_3C-C(=O)-NHCH_2CH_3 + H_2O$$

O produto é uma **amida.** Quando o reagente é uma amina primária, RNH_2, o produto é uma molécula de fórmula R–(CO)–NHR.

O mecanismo da formação da amida esclarece as propriedades dos ácidos carboxílicos e das aminas. À primeira vista, poderíamos esperar que a amina agisse como uma base e aceitasse um próton do ácido carboxílico. De fato, isso acontece e forma-se um sal quaternário de amônio quando os reagentes são misturados na ausência de solvente. Por exemplo,

$$CH_3COOH + CH_3NH_2 \longrightarrow CH_3CO_2^- + CH_3NH_3^+$$

No entanto, com aquecimento até cerca de 200°C, ocorre uma reação termodinamicamente mais favorável. A transferência do próton é revertida e a amina age como nucleófilo, atacando o átomo de carbono do grupo carboxila. Um exemplo desse processo é a condensação de amônia com um ácido carboxílico:

A seta da segunda estrutura mostra a migração de um próton.

$$RC(=O)OH + :NH_3 \longrightarrow R-C(O^-)(HO)-NH_3^+ \longrightarrow R-C(O^-)(H_2O)-NH_2 \longrightarrow RC(=O)NH_2 + H_2O$$

Um exemplo de amida familiar é o fármaco analgésico vendido como Tylenol (**14**). Veremos outro importante exemplo quando examinarmos o polímero conhecido como náilon, na Seção 19.10. Muitas amidas têm ligações N–H que podem tomar parte em ligações hidrogênio, de modo que as forças intermoleculares entre suas moléculas são relativamente fortes.

14 Tilenol

TESTE 19.2A Diga qual dos dois, um éster ou uma amina primária de mesma massa molecular, tem o maior ponto de ebulição e explique por quê.

[*Resposta*: A amina, que pode formar ligações hidrogênio com o grupo $-NH_2$. O éster não pode formar ligações hidrogênio quando puro.]

TESTE 19.2B Quais são os esquemas de hibridação dos átomos C e N na formamida, $HCONH_2$?

CAIXA DE FERRAMENTAS 19.1

COMO NOMEAR COMPOSTOS COM GRUPOS FUNCIONAIS

BASE CONCEITUAL

Em geral, os nomes dos compostos que contêm grupos funcionais seguem as mesmas convenções e o sistema de numeração usados para os nomes dos hidrocarbonetos (Caixa de Ferramentas 18.1), com a terminação do nome alterada para indicar o grupo funcional. A intenção, aqui como lá, é ser sucinto sem ser ambíguo.

PROCEDIMENTO

Álcoois Para formar o nome sistemático, identifique o hidrocarboneto principal e substitua o final *-o* por *-ol*. A localização do grupo hidroxila é dada pela numeração dos átomos de carbono do esqueleto, começando pela extremidade da cadeia que resultar no número menor para o carbono ligado ao grupo –OH. Quando –OH é nomeado como substituinte, ele é chamado *hidróxi*. Por exemlo, $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3$ é o 2-pentanol ou hidróxi-pentano.

Aldeídos e cetonas No caso dos aldeídos, identifique o hidrocarboneto precursor. Inclua o C de –CHO na contagem dos átomos de carbono. Mude o final *-o* do hidrocarboneto para *-al*. O grupo – CHO só pode existir na extremidade da cadeia de carbonos e tem prioridade de numeração sobre outros grupos. No caso das cetonas, mude o final *-o* do hidrocarboneto principal para *-ona* e numere a cadeia de modo a dar ao grupo carbonila o menor número possível. Assim, $CH_3CH_2CH_2COCH_3$ é a 2-pentanona.

Ácidos carboxílicos Mude a terminação *-o* do hidrocarboneto precursor para *-óico* e adicione antes do nome a palavra *ácido*. Para identificar o hidrocarboneto precursor, inclua o átomo de carbono do grupo –COOH ao contar os átomos de carbono. Assim, $CH_3CH_2CH_2COOH$ é o ácido butanóico.

Ésteres Mude o *-anol* do álcool para *-ila* e o *-óico* do ácido para *-oato*. Assim, CH_3COOCH_3 (formado pelo metan*ol* e o *ácido* etan*óico*) é etanoato de metila.

Aminas As aminas são nomeadas sistematicamente especificando-se os grupos ligados ao átomo de nitrogênio em ordem alfabética, seguidos pelo sufixo *-amina*. As aminas com dois grupos amino são chamadas de *diaminas*. O grupo $-NH_2$ é chamado *-amino* quando ele é um substituinte. Assim, $(CH_3CH_2)_3N$ é a trietilamina e $CH_3CH(NH_2)CH_3$ é o 2-amino-propano.

Halogenetos Nomeie o átomo de halogênio como um substituinte, como em 2-cloro-butano $CH_3CHClCH_2CH_3$.

Estas regras estão ilustradas no Exemplo 19.1.

EXEMPLO 19.1 Amostra de exercício: Nomear compostos com grupos funcionais

Nomeie os compostos (a) $CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_3$; (b) $CH_3CHClCH_2COCH_3$; e (c) $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2CH_3$.

SOLUÇÃO (a) Temos de determinar o número de átomos de carbono na cadeia mais longa e mudar a terminação do nome daquela cadeia para *-ol*. O grupo funcional tem prioridade sobre o grupo metila na numeração da cadeia. O álcool é o 3-metil-2-butanol. (b) O composto é uma cetona e um halogenoalcano. Indifique a cadeia de hidrocarboneto e numere de modo a dar ao grupo cetona o menor número. A cadeia tem cinco carbonos, o grupo cetona está no segundo carbono a partir de uma das extremidades e o átomo de cloro está no quarto carbono. Identifique a cadeia de hidrocarboneto e numere a cadeia para dar o menor número ao grupo cetona. O nome do composto é 4-cloro-2-pentanona. (c) O composto $(CH_3CH_2)_2NHCH_2CH_2CH_3$ tem dois grupos etila e um grupo propila ligados a um átomo de nitrogênio. Dê aos grupos etila o prefixo *di-* para indicar que existem dois deles e liste os grupos em ordem alfabética. O composto é a dietil-propilamina.

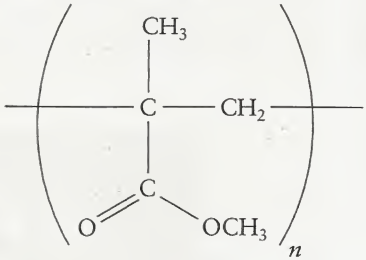
TESTE 19.3A Nomeie (a) $CH_3CH(CH_2CH_2OH)CH_3$; (b) $CH_3CH(CHO)CH_2CH_3$; (c) $(C_6H_5)_3N$.
[*Resposta*: (a) 3-metil-1-butanol; (b) 2-metil-butanal; (c) trifenilamina]

TESTE 19.3B Nomeie: (a) $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2COCH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2NHCH_3$.

As aminas são derivadas formalmente da amônia pela substituição de átomos de hidrogênio por grupos orgânicos. As amidas resultam da condensação de aminas com ácidos carboxílicos. As aminas e as amidas participam de ligações hidrogênio.

IMPACTO SOBRE OS MATERIAIS

Muitos materiais modernos sintéticos são **polímeros**, isto é, compostos nos quais cadeias ou redes de unidades repetitivas pequenas formam moléculas gigantes, como o polipropileno e o poli(tetrafluoro-etileno) (vendido com o nome comercial Teflon). Os plásticos são polímeros que podem ser moldados em formas apropriadas. Os polímeros são construídos com o auxílio de

dois tipos principais de reações, as *reações de adição* e as *reações de condensação*. O tipo de reação utilizado depende dos grupos funcionais existentes nos materiais de partida. Começaremos pela descrição dos dois tipos de reação usados para preparar polímeros e depois analisaremos as propriedades físicas características dos polímeros.

19.9 Polimerização por Adição

Os alquenos podem reagir com eles mesmos para formar longas cadeias em um processo chamado **polimerização por adição.** Por exemplo, uma molécula de eteno pode ligar-se a outra molécula de eteno, outra molécula de eteno pode juntar-se a essa, e assim por diante, formando uma longa cadeia de hidrocarboneto. O alqueno original, neste caso o eteno, é chamado de **monômero**. Cada monômero torna-se uma **unidade repetitiva**, isto é, a estrutura que se repete muitas vezes para produzir a cadeia do polímero. O produto, uma cadeia de unidades repetitivas ligadas por covalência, é o polímero. O polímero de adição mais simples é o polietileno, $-(CH_2CH_2)_n-$, que é feito pela polimerização do eteno e é formado por longas cadeias de unidades repetitivas $-CH_2CH_2-$. Muitos polímeros de adição têm também um certo número de ramificações, geradas quando novas cadeias surgem de pontos intermediários ao longo do "esqueleto" da estrutura.

A indústria de plásticos desenvolveu polímeros a partir de muitos monômeros de fórmula $CHX{=}CH_2$, em que X é um átomo (como o Cl no cloreto de vinila, $CHCl{=}CH_2$) ou um grupo de átomos (como o CH_3 no propeno). Esses etenos substituídos dão polímeros de fórmula $-(CHXCH_2)_n-$ e incluem o cloreto de polivinila (PVC), $-(CHClCH_2)_n-$, e o polipropileno, $-(CH(CH_3)CH_2)_n-$ (Tabela 19.2). Eles diferem em aparência, rigidez, transparência e resistência às intempéries. Muitos materiais plásticos feitos de polímeros de adição podem ser reciclados por fusão e reprocessamento (Tabela 19.3).

Um procedimento muito usado é a **polimerização via radicais**, a polimerização por uma reação em cadeia via radicais (Seção 13.9). Em um procedimento típico, um monômero (como o

TABELA 19.2 Polímeros de Adição Comuns

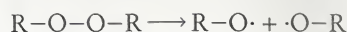
Nome dos monômeros	Fórmula	Fórmula do polímero	Nome comum
eteno*	$CH_2 = CH_2$	$-(CH_2 - CH_2)_n-$	polietileno
cloreto de vinila	$CHCl = CH_2$	$-(CHCl - CH_2)_n-$	cloreto de polivinila
estireno	$CH(C_6H_5) = CH_2$	$-(CH(C_6H_5) - CH_2)_n-$	poliestireno
acrilonitrila	$CH(CN) = CH_2$	$-(CH(CN) - CH_2)_n-$	Orlon, Acrilan
propeno	$CH(CH_3) = CH_2$	$-(CH(CH_3) - CH_2)_n-$	polipropileno
metacrilato de metila	$CH_3OOCC(CH_3)C = CH_2$	$-(C(CH_3)(C(=O)OCH_3) - CH_2)_n-$	Plexiglas, Lucite
tetrafluoro-eteno	$CF_2 = CF_2$	$-(CF_2 = CF_2)_n-$	Teflon, PTFE†

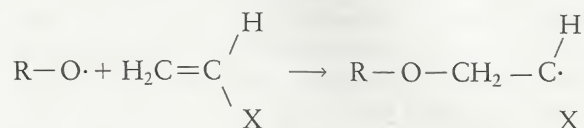
* O sufixo *-eno* é substituído por *-ileno* nos nomes comuns desses compostos, daí os nomes dos polímeros correspondentes.
† PTFE, poli(tetrafluoro-etileno).

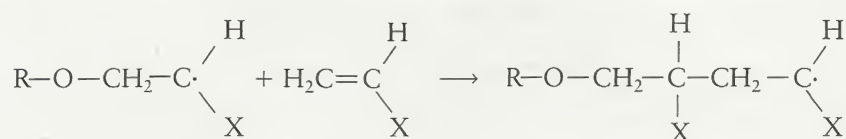
TABELA 19.3 Códigos de Reciclagem

Código de reciclagem	Polímero	Código de reciclagem	Polímero
1 PET(E)	poli(tereftalato de etileno)	5 PP	polipropileno
2 HDPE	polietileno de alta densidade	6 PS	poliestireno
3 PVC ou VC	poli(cloreto de vinila)	7	outro
4 LDPE	polietileno de baixa densidade		

eteno) é comprimido até aproximadamente 1.000 atm e aquecido até 100°C na presença de uma pequena quantidade de um peróxido orgânico (um composto de fórmula R–O–O–R, onde R é um grupo orgânico). A reação é iniciada pela dissociação da ligação O–O para dar dois radicais:

$$\text{R–O–O–R} \longrightarrow \text{R–O}\cdot + \cdot\text{O–R}$$

Uma vez iniciada, a reação em cadeia se propaga quando os radicais atacam moléculas do monômero $CHX{=}CH_2$ (em que X = H para o eteno) e formam um novo radical, muito reativo:

$$\text{R–O}\cdot + \text{H}_2\text{C}{=}\text{C(H)(X)} \longrightarrow \text{R–O–CH}_2\text{–}\dot{\text{C}}\text{(H)(X)}$$

Esse radical ataca outra molécula do monômero e o crescimento da cadeia começa:

$$\text{R–O–CH}_2\text{–}\dot{\text{C}}\text{(H)(X)} + \text{H}_2\text{C}{=}\text{C(H)(X)} \longrightarrow \text{R–O–CH}_2\text{–C(H)(X)–CH}_2\text{–}\dot{\text{C}}\text{(H)(X)}$$

A reação continua até que todas as moléculas do monômero sejam gastas ou até que ela termine quando pares de cadeias se ligam para formar espécies não-radicalares. O produto, por exemplo, polietileno, é formado por longas cadeias de fórmula $-(CH_2CH_2)_n-$, em que n pode chegar a muitos milhares.

Polímeros fortes e resistentes têm cadeias que se empacotam muito bem. Um problema com as primeiras tentativas de fabricar o polipropileno era que a orientação dos grupos H e CH_3 em cada átomo C eram aleatórias, o que impedia o empacotamento adequado das cadeias. O material resultante era amorfo, grudento e quase inútil. Hoje em dia, a estereoquímica das cadeias pode ser controlada com o uso de um **catalisador Ziegler-Natta**, isto é, um catalisador formado pelos compostos tetracloreto de titânio, $TiCl_4$, e trietilalumínio, $(CH_3CH_2)_3Al$. Um polímero em que cada unidade ou par de unidades repetitivas tem a mesma orientação é descrito como sendo **estereorregular**. A estereorregularidade vem da maneira como as cadeias crescem no catalisador. As cadeias de polímeros estereorregulares produzidos por catalisadores Ziegler-Natta empacotam-se bem e formam materiais muito cristalinos e densos (Fig. 19.6).

Os polímeros estereorregulares podem ser isotáticos ou sindiotáticos. Em um **polímero isotático**, os átomos de carbono que formam a cadeia têm a mesma estereoquímica; logo, todos os grupos metila do polipropileno isotático estão do mesmo lado da cadeia. Em um **polímero sindiotático**, os átomos de carbono da cadeia se alternam em orientação; logo, os grupos metila do polipropileno sindiotático se alternam em direção. Em um **polímero atático**, os grupos laterais ligam-se aleatoriamente em ambos os lados da cadeia (Fig. 19.7).

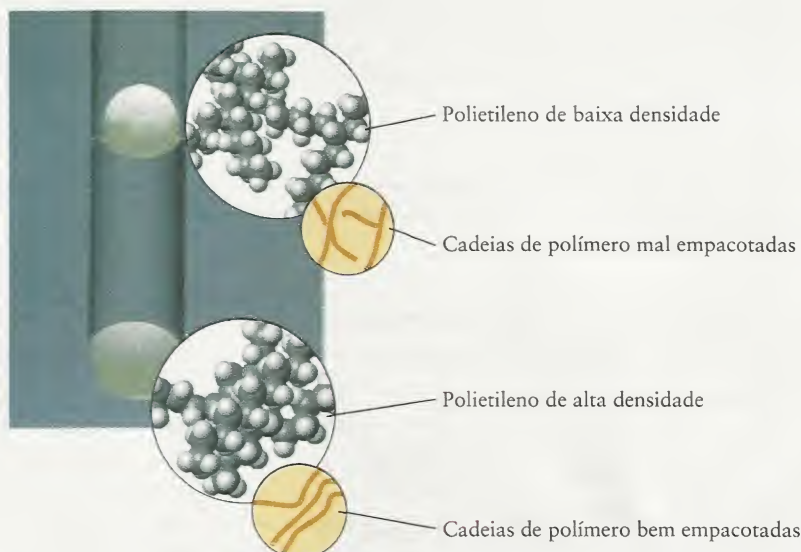



FIGURA 19.6 As duas amostras de polietileno do tubo de ensaio foram produzidas por processos diferentes. A que flutua (baixa densidade) foi produzida por polimerização sob alta pressão. A que está no fundo (alta densidade) foi produzida com um catalisador Ziegler-Natta. Como mostram os detalhes gráficos, a segunda tem densidade maior, porque as cadeias do polímero estereorregular se empacotam melhor.

(a) Polímero atático (b) Polímero isotático (c) Polímero sindiotático

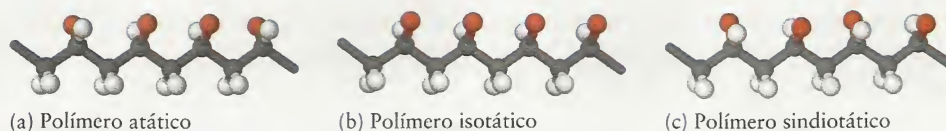
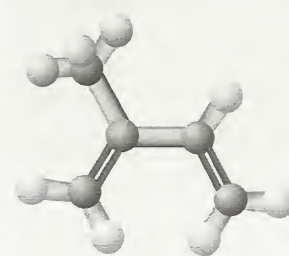



FIGURA 19.7 (a) Em um polímero atático, os substituintes se localizam aleatoriamente nos lados da cadeia. Os polímeros estereorregulares produzidos pelo uso de catalisadores Ziegler-Natta podem ser (b) isotáticos (todos de um lado) ou (c) sindiotáticos (alternados).

A borracha é um polímero do isopreno (15). A borracha natural é obtida a partir da casca da seringueira na forma de um líquido branco e leitoso, chamado *látex* (Fig. 19.8), formado por uma suspensão de partículas de borracha em água. A borracha é um sólido macio e branco, que fica ainda mais macio quando quente. Ela é usada para apagar escritos a lápis e como crepe para solas de sapatos.

Durante muito tempo, os químicos foram incapazes de sintetizar a borracha, mesmo sabendo que ela era um polímero do isopreno. As enzimas da seringueira produzem um polímero estereorregular no qual todas as ligações entre monômeros estão em arranjo cis (Fig. 19.9). A polimerização via radicais direta, no entanto, produz uma mistura aleatória de ligações cis e trans, e um produto grudento e inútil. O polímero estereorregular foi obtido pelo uso de um catalisador Ziegler-Natta; um *cis*-poliisopreno quase puro e com propriedades de borracha pode ser hoje produzido. O *trans*-poliisopreno, com todas as ligações trans, é o material duro e de ocorrência natural conhecido como *guta-percha*, que era colocado antigamente dentro das bolas de golfe e ainda é usado para preencher canais em dentes.

15 Isopreno

Os alquenos sofrem polimerização por adição. Quando se usa um catalisador Ziegler-Natta, o polímero obtido é estereorregular e tem densidade relativamente alta.

19.10 Polimerização por Condensação

Nos polímeros de condensação, os monômeros ligam-se por reações de condensação, como as usadas para formar ésteres ou amidas. Os polímeros formados pela ligação de monômeros que têm grupos ácidos carboxílicos com os que têm grupos álcool são chamados de **poliésteres**. Os polímeros desse tipo são muito usados na fabricação de fibras artificiais. Eles são exemplos de **polímeros de condensação**, isto é, polímeros formados por uma sucessão de reações de condensação. Um poliéster típico é o Dacron ou Terylene, um polímero produzido pela esterificação do ácido tereftálico com etilenoglicol (veja **2**, 1,2-etanodiol). Seu nome técnico é poli(tereftalato de etileno). A primeira condensação é

$$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$$

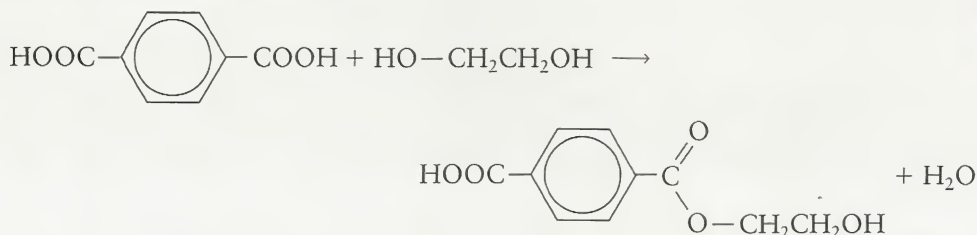



FIGURA 19.8 Coleta de látex de uma seringueira na Malásia, uma das principais produtoras.

cis

(a)

trans

(b)

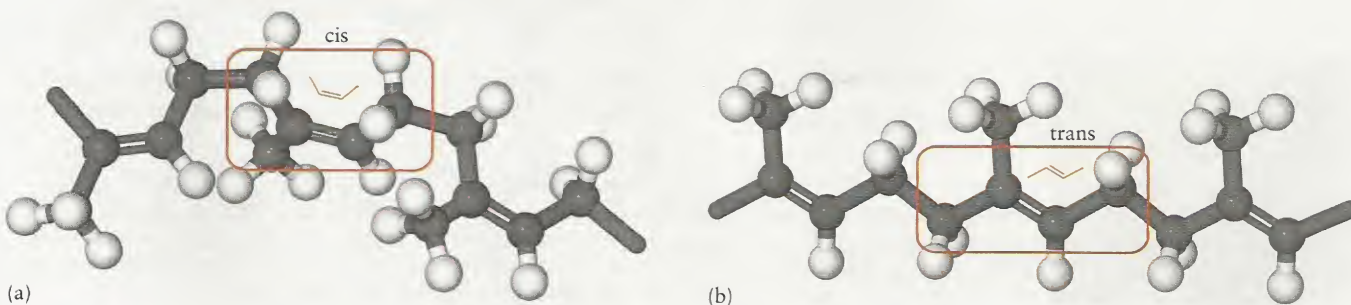
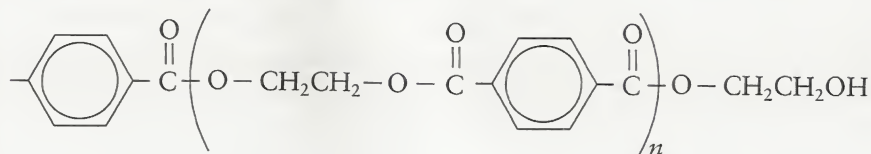



FIGURA 19.9 (a) Na borracha natural, as unidades de isopreno são polimerizadas e dão um produto totalmente cis. (b) O material mais duro, a guta-percha, é o polímero totalmente trans.

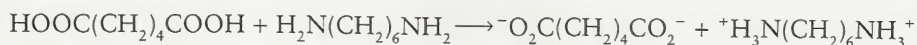
FIGURA 19.10 As fibras sintéticas são feitas pela extrusão de polímero líquido através de pequenos furos, em uma versão industrial da fiandeira de uma aranha.

Uma nova molécula de etilenoglicol pode ligar-se ao grupo carboxila, à esquerda do produto, e outra molécula de ácido tereftálico, ao grupo hidroxila, à direita. Como resultado, o polímero cresce em ambas as extremidades e torna-se

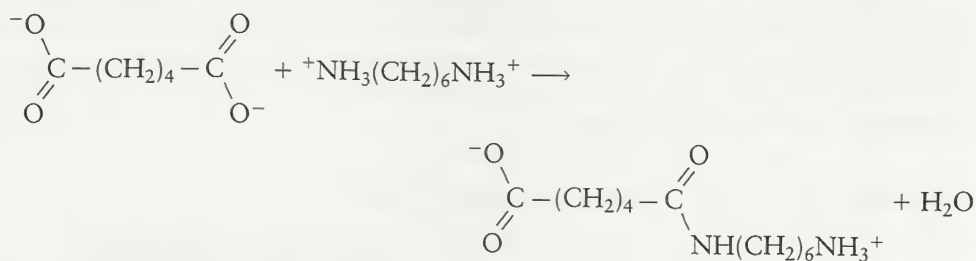
$$-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\left(-O-CH_2CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_n-O-CH_2CH_2OH$$

Na polimerização de alquenos via radicais, as cadeias laterais podem crescer em muitos pontos da cadeia principal. Na polimerização por condensação, porém, o crescimento só pode ocorrer nos grupos funcionais das extremidades, de modo que a ramificação de cadeia é muito menos provável. Como resultado, as moléculas de poliéster dão boas fibras, porque as cadeias não ramificadas podem ser acomodadas lado a lado, por estiramento do produto aquecido e passagem por um furo fino (Fig. 19.10). As fibras produzidas dessa maneira podem ser torcidas e transformadas em fios (Fig. 19.11). Por outro lado, como muitos monômeros podem iniciar reações simultaneamente, as cadeias de polímeros de condensação são tipicamente mais curtas do que as dos polímeros de adição. Os poliésteres também podem ser moldados e usados em implantes cirúrgicos, como corações artificiais, ou transformados em filmes finos para fitas do tipo cassete.

A polimerização por condensação de aminas com ácidos carboxílicos leva às **poliamidas**, substâncias mais comumente conhecidas como *náilons*. Uma poliamida comum é o náilon-66, que é um polímero de 1,6-diamino-hexano, $H_2N(CH_2)_6NH_2$, e ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$. O 66 do nome corresponde aos números de átomos de carbono dos dois monômeros.

Para que ocorra polimerização por condensação, é necessário que existam dois grupos funcionais em cada monômero e que se misturem quantidades estequiométricas dos reagentes. Os reagentes da produção de poliamidas formam inicialmente o "sal de náilon" por transferência de próton:

$$HOOC(CH_2)_4COOH + H_2N(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow {}^-O_2C(CH_2)_4CO_2^- + {}^+H_3N(CH_2)_6NH_3^+$$

Nesse ponto, o excesso de ácido ou de amina pode ser removido. O aquecimento do sal de náilon inicia a condensação, como ocorre na preparação das amidas simples. A primeira etapa é:

$$^-O(O{=})C-(CH_2)_4-C({=}O)O^- + {}^+NH_3(CH_2)_6NH_3^+ \longrightarrow$$

$$^-O(O{=})C-(CH_2)_4-C({=}O)NH(CH_2)_6NH_3^+ + H_2O$$

A amida cresce em ambas as extremidades por condensações sucessivas (Fig. 19.12) e o produto final é:

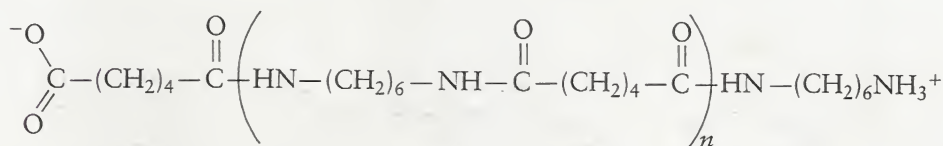
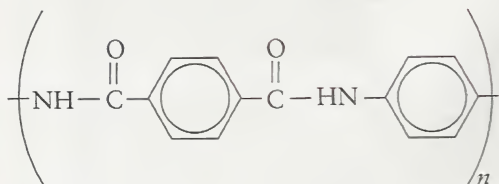
$$^-O(O{=})C-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\left(-HN-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_n-HN-(CH_2)_6NH_3^+$$

As cadeias longas de poliamida (náilon) podem ser transformadas em fios (como os poliésteres) ou moldadas. As ligações hidrogênio N – H · · · = C que ocorrem entre cadeias vizinhas são,

FIGURA 19.11 Micrografia eletrônica de varredura do poliéster Dacron e fibras de algodão em um tecido misto para camisas. As fibras de algodão receberam cor verde. Compare os cilindros lisos de poliéster com a superfície irregular do algodão (em verde). O poliéster liso resiste ao amassamento e as fibras irregulares de algodão produzem uma textura mais confortável e absorvente.

em grande parte, responsáveis pela resistência das fibras de náilon (Fig. 19.13). Essa capacidade de formar ligações hidrogênio também explica a tendência do náilon de absorver umidade, já que as moléculas H_2O podem formar ligações hidrogênio com o polímero e penetrar as cadeias.

EXEMPLO 19.2 Determinação das fórmulas de polímeros e monômeros

Escreva as fórmulas de (a) os monômeros de Kevlar, uma fibra resistente usada para fazer roupas à prova de balas:

$$\left(-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-HN-C_6H_4- \right)_n$$

(b) as duas unidades repetitivas do polímero formado pela adição de peróxidos a $CH_3CH_2CH{=}CH_2$, em temperatura e pressão elevadas.

ESTRATÉGIA (a) Examine o esqueleto do polímero, isto é, a cadeia longa à qual os demais grupos se ligam. Se os átomos são todos átomos de carbono, então o composto é um polímero de adição. Se grupos éster ocorrem no esqueleto, então o polímero é um poliéster e os monômeros serão um ácido e um álcool. Se o esqueleto contém grupos amida, então o polímero é uma poliamida e os monômeros serão um ácido e uma amina. Se todos os grupos poliéster ou poliamida orientam-se para a mesma extremidade, então os dois grupos estão na mesma molécula e existe apenas um monômero. (b) Se o monômero é um alqueno ou um alquino, então os monômeros adicionam-se uns aos outros. A ligação π será substituída por novas ligações σ entre os monômeros. Se os monômeros são um ácido e um álcool ou uma amina, então forma-se um polímero de condensação. Desenhe os grupos éster ou amida que resultariam da perda de uma molécula de água.

SOLUÇÃO (a) Grupos amida ocorrem no esqueleto; portanto, o polímero é uma poliamida. Os grupos amida estão em direções opostas; logo, existem dois monômeros diferentes, um com dois grupos ácido e um com dois grupos amina. Separe os grupos amida e adicione uma molécula de água por ligação amida:

$$\cdots-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-HN-C_6H_4-NH-\cdots \;(+\,H_2O,\ +\,H_2O) \longrightarrow$$

$$\cdots + HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_2-C_6H_4-NH_2 + \cdots$$

FIGURA 19.12 Uma fibra de náilon muito grosseira pode ser feita pela dissolução do sal de uma amina em água e dissolução do ácido em uma camada de hexano, que flutua na água. O polímero se forma na interface das duas camadas e um fio longo pode ser puxado lentamente.

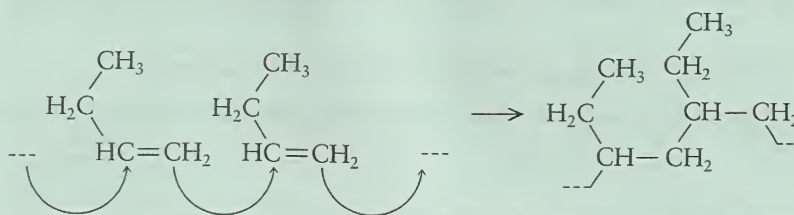
Media Link Lab Video Figura 19.12 Formação do polímero náilon

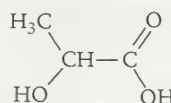
Entre que grupos das cadeias adjacentes ocorrem as ligações hidrogênio?

FIGURA 19.13 A resistência das fibras de náilon é uma indicação da energia das ligações hidrogênio entre as cadeias vizinhas de poliamida.

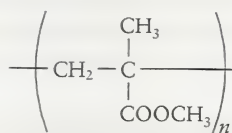
Media Link Animação Figura 19.13 Náilon

(b) O monômero é um alqueno; logo, ele forma um polímero de adição. Substitua a ligação π por duas ligações σ, uma para cada monômero adjacente:

$$\cdots\ CH_2=C(CH_3)\text{-}CH_2CH_3 \quad CH_2=C(CH_3)\text{-}CH_2CH_3\ \cdots \longrightarrow \cdots\text{-}CH_2\text{-}C(CH_2CH_3)(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}\cdots$$

TESTE 19.4A (a) Escreva a fórmula do monômero do polímero comercializado como Teflon, $-(CF_2CF_2)_n-$. (b) O polímero do ácido láctico (**16**) é usado em suturas cirúrgicas que se dissolvem no organismo. Escreva a fórmula de uma unidade repetitiva desse polímero.

[*Resposta*: (a) $CF_2 = CF_2$; (b) $(OCH(CH_3)CO)_n$]

16 Ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$

TESTE 19.4B Escreva a fórmula de (a) o monômero de poli(metacrilato de metila), usado em lentes de contato (**17**); (b) duas unidades repetitivas de polialanina, o polímero do amino-ácido alanina, $CH_3CH(NH_2)COOH$.

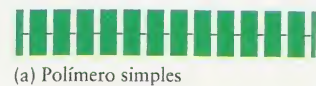
$$-\left(CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)\right)_n-$$

17 Poli(metacrilato de metila)

A maior parte dos polímeros de condensação é feita por condensação de um ácido carboxílico com um álcool para formar um poliéster ou com uma amina para formar uma poliamida. Eles tendem a ter cadeias menores do que os polímeros de adição e propriedades que dependem das estruturas de seus monômeros.

19.11 Copolímeros e Compósitos

Os **copolímeros** são polímeros formados por mais de um tipo de unidade repetitiva (Fig. 19.14). Um exemplo é o náilon-66, no qual as unidades repetitivas são 1,6-diamino-hexano, $H_2N(CH_2)_6NH_2$, e ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$. Eles formam um **copolímero alternado**, no qual os monômeros ácido e amina se alternam.

Em um **copolímero em bloco**, um longo segmento, no qual a unidade repetitiva é um dos monômeros, é seguido por um segmento que só contém o outro monômero. Um exemplo é o copolímero em bloco formado pelo estireno e o butadieno. O poliestireno puro é um material transparente e quebradiço, isto é, que se parte facilmente. O polibutadieno é uma borracha sintética muito resistente, porém mole. Um dos copolímeros em bloco dos dois monômeros é o *poliestireno de alto impacto*, um material durável e resistente, e um plástico transparente. Uma formulação diferente dos dois polímeros produz a *borracha estireno-butadieno* (SBR), que é usada principalmente em pneus de automóveis e calçados para corrida, e, também, nas gomas de mascar.

Em um **copolímero aleatório**, monômeros diferentes ligam-se sem nenhuma ordem em particular. Um **copolímero graftizado** é formado por cadeias longas de um monômero com cadeias laterais formadas pelo outro monômero. Por exemplo, o polímero usado para fazer lentes de contato duras é um hidrocarboneto apolar que repele água. O polímero usado para fazer lentes de contato moles é um copolímero graftizado com cadeias de monômeros apolares e cadeias laterais de um monômero que absorve a água. As cadeias laterais absorvem tanta água que 50% do volume da lente de contato é água, o que torna as lentes flexíveis macias e mais confortáveis do que as lentes de contato rígidas.

(a) Polímero simples

(b) Copolímero alternado

(c) Copolímero em bloco

(d) Copolímero graftizado

FIGURA 19.14 Classificação de copolímeros. (a) Polímero simples, formado por um único monômero, representado pelos retângulos vermelhos. (b) Copolímero alternado, formado por dois monômeros, representados pelos retângulos vermelhos e amarelos. (c) Copolímero em bloco. (d) Copolímero graftizado.

TESTE 19.5A Use a Fig. 19.14 para identificar o tipo de copolímero formado pelos monômeros A e B: –AAAABBBBB–.

[*Resposta*: copolímero em bloco]

TESTE 19.5B Identifique o tipo de copolímero formado pelos monômeros A e B: –ABABABAB–.

Chama-se **material compósito**, ou compósito, o produto da solidificação conjunta de dois ou mais materiais. Materiais compósitos são encontrados na natureza. Por exemplo, as conchas marinhas devem sua resistência à matriz orgânica e à dureza aos cristais de carbonato de cálcio nela embebidos (Fig. 19.15). Os ossos têm densidade baixa, mas são resistentes por causa de sua natureza de compósito. Nos tecidos dos ossos, os cristais de sais de fosfatos embebem-se em fibras do polímero natural conhecido como colágeno, que os mantém em posição mas permitem um certo grau de flexibilidade. Ossos e cartilagens artificiais estão se tornando realidade devido à preparação de materiais compósitos sintéticos. Materiais sintéticos compósitos, como fibras de vidro, mimetizam os ossos, porque têm sólidos inorgânicos dispersos em uma matriz de polímero resistente. O resultado é um material que tem grande resistência mas é flexível. Alguns compósitos leves, como o compósito de grafita, usado em raquetes de tênis e no corpo das naves espaciais e aviões de alto desempenho, podem ter até três vezes a razão resistência/densidade do aço (Fig. 19.16).

FIGURA 19.15 Fotomicrografia de corte transversal da madrepérola, no interior da concha de um molusco. O material compósito que forma a madrepérola é feito de cristais planos de carbonato de cálcio embebidos em uma matriz orgânica resistente e flexível, difícil de quebrar.

FIGURA 19.16 O material usado na fabricação deste carro de alto desempenho protege o motorista, porque usa um desenho semelhante ao da concha do molusco da Fig. 19.15. O carro é feito de materiais compósitos mais fortes do que o aço.

Os materiais compósitos e copolímeros combinam as vantagens de mais de um dos materiais que os compõem. Os copolímeros contêm mais de um tipo de monômero.

19.12 Propriedades Físicas dos Polímeros

Como as moléculas dos polímeros sintéticos têm comprimentos diferentes, eles não têm massas moleculares definidas. Podemos falar apenas da massa molecular *média* e do comprimento *médio* da cadeia de um polímero. Os polímeros também não têm pontos de fusão definidos. Eles amolecem gradualmente à medida que a temperatura aumenta. A viscosidade de um polímero, isto é, sua capacidade de fluir quando fundido (Seção 5.7), depende do comprimento da cadeia. Quanto mais longas são as cadeias, mais emaranhadas elas estão e o fluxo torna-se mais lento.

A resistência mecânica de um polímero aumenta quando as interações entre as cadeias aumentam. Portanto, quanto maiores forem as cadeias, maior será a resistência mecânica de um polímero. Quanto mais fortes forem as forças intermoleculares para cadeias de mesmo tamanho, mais forte será a resistência mecânica. A polaridade dos grupos funcionais também afeta a intensidade das forças intermoleculares e contribui para a resistência mecânica. Por exemplo, o náilon é uma poliamida e seus grupos –NH e –CO podem participar de ligações hidrogênio e, em conseqüência, o náilon e um polímero resistente.

Os arranjos de empacotamento de cadeias que aumentam o contacto intermolecular também aumentam as forças intermoleculares e resultam em maior resistência, bem como maior densidade. Cadeias longas sem ramificações podem se alinhar umas às outras, como espaguete cru, e formar regiões cristalinas que aumentam as interações e resultam em materiais fortes e densos. Cadeias poliméricas ramificadas não podem se acomodar tão bem e formam materiais mais fracos e menos densos (reveja a Fig. 19.6).

A **elasticidade** de um polímero é sua capacidade de voltar à forma original após ser esticado. A borracha natural tem baixa elasticidade e é facilmente amolecida por aquecimento. No entanto, a "vulcanização" da borracha produz as propriedades desejadas. Na vulcanização, a borracha é aquecida com enxofre. Os átomos de enxofre formam ligações cruzadas entre as cadeias de poliisopreno e produzem uma rede tridimensional de átomos (Fig. 19.17). Como as cadeias estão ligadas, a borracha vulcanizada não amolece tanto quanto a borracha natural quando a temperatura aumenta. Ela é ainda muito mais resistente à deformação quando esticada, porque as ligações cruzadas puxam-na de volta. Materiais que voltam à forma original após o estiramento são chamados de **elastômeros**. Quando o número de ligações cruzadas aumenta muito, forma-se uma rede rígida que resiste ao estiramento. Por exemplo, altas concentrações de enxofre levam a um grande número de ligações cruzadas e ao material duro chamado *ebonite*.

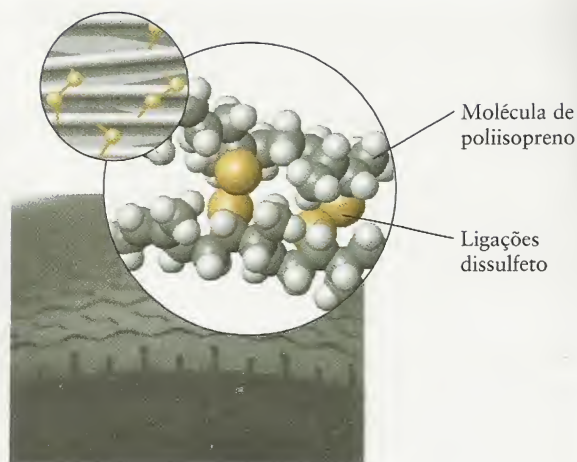
Como são compostos moleculares, os polímeros normalmente não conduzem eletricidade. Entretanto, os polímeros que têm ligações duplas alternadas na cadeia podem ser usados para conduzir eletricidade (Quadro 19.1). Esses polímeros condutores tendem a ter cadeias longas pouco ramificadas.

Como as ligações dissulfeto da borracha aumentam a elasticidade?

FIGURA 19.17 Os cilindros cinzentos representam moléculas de poliisopreno e os fios de contas amarelas representam as ligações dissulfeto (–S–S–) introduzidas quando a borracha é vulcanizada, isto é, aquecida com enxofre. Essas ligações cruzadas aumentam a durabilidade da borracha e tornam-na mais útil do que a borracha natural. Os pneus de automóveis são feitos com borracha vulcanizada e alguns aditivos que incluem o carvão.

Media Link Animação Figura 19.17 Borracha

Molécula de poliisopreno

Ligações dissulfeto

Os copolímeros e os materiais compósitos combinam as propriedades físicas de mais de um material. Por exemplo, a borracha butílica é um copolímero de isobutileno com pequena proporção de isopreno, $(CH_3)C_2 = CH_2$. A vantagem da borracha butílica sobre a borracha natural está na presença de somente uma ligação dupla no isobutileno. Como esse polímero tem

QUADRO 19.1 Fronteiras da Química: Polímeros Condutores

Um dia, se você quiser acessar seu correio eletrônico, em uma localidade remota, poderá desenrolar uma folha de plástico com um pequeno microprocessador embutido. Quando você o ativar, suas mensagens aparecerão e você poderá responder escrevendo na tela com uma caneta especial ou falando para ela. O notável material desse "computador plano" já existe: uma de suas formas foi descoberta por acidente no início dos anos 70, quando um químico que estava polimerizando o etino (acetileno) adicionou mil vezes a quantidade correta de catalisador. Em vez de uma borracha sintética, ele obteve um filme fino e flexível. Ele se parecia com uma folha cor-de-rosa de metal (veja a fotografia) e – como um metal – ele conduzia eletricidade.

Os metais conduzem eletricidade porque seus elétrons de valência se movem facilmente de átomo para átomo. A maior parte dos sólidos covalentes não conduzem eletricidade, porque seus elétrons de valência estão fixos nas ligações entre átomos e não

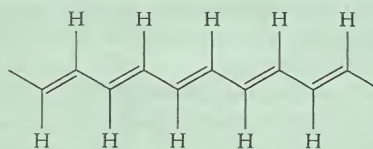
Esta folha de poliacetileno flexível se desprendeu das paredes do frasco no qual foi feita.

têm liberdade de movimento. As exceções, como a grafita e os nanotubos, têm ligações π deslocalizadas em anéis aromáticos ligados entre si, por onde os elétrons podem se mover livremente, porque existem orbitais vazios próximos em energia dos orbitais ocupados. No entanto, uma desvantagem é que a grafita comercial é frágil e quebradiça.

Os polímeros condutores são uma alternativa nova e excitante. Eles não enferrujam e têm densidades baixas. Podem ser moldados ou transformados em conchas, fibras ou finas folhas plásticas e ainda podem funcionar como condutores metálicos. Eles podem ser levados a brilhar com quase qualquer cor e mudar a condutividade quando as condições variam. Imagine caixas de alimentos rotuladas com etiquetas de polímeros que mudam a condutividade, quando as caixas são deixadas muito tempo sem refrigeração.

Todos os polímeros condutores têm uma característica comum: uma cadeia longa de átomos de carbono com hibridação sp^2, muitas vezes com átomos de nitrogênio ou enxofre incluídos nas cadeias. O poliacetileno, o primeiro polímero condutor, é também o mais simples, sendo formado por milhares de unidades –(CH=CH)–:

H H H H H

H H H H H

As ligações simples e duplas se alternam, o que significa que cada átomo C tem um orbital p não-hibridado que pode se superpor a um orbital p em cada lado. Esse arranjo permite que os elétrons se deslocalizem por toda a cadeia, como uma versão unidimensional da grafita.

menos ligações duplas na cadeia do que a borracha natural, ele é menos facilmente oxidado e degradado pelo oxigênio do ar.

Os polímeros fundem-se em uma faixa de temperaturas. Os polímeros formados por cadeias longas tendem a ter alta viscosidade. A resistência dos polímeros aumenta com o aumento do comprimento das cadeias, da polaridade dos grupos funcionais do polímero e das regiões de cristalização. Os elastômeros contêm ligações cruzadas que aumentam sua resistência e elasticidade.

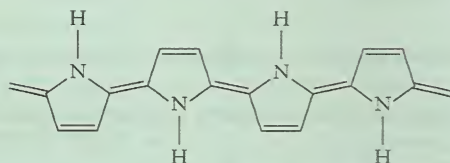
O IMPACTO NA BIOLOGIA

A química orgânica é a base do funcionamento de todos os organismos vivos. Em um certo nível, a vida pode ser considerada uma reação química extremamente complexa que acontece em vasilhames de formas estranhas. Muitos compostos orgânicos encontrados nos organismos são polímeros, incluindo a celulose da madeira, as fibras naturais, como o algodão e a seda, as proteínas e os carboidratos de nossa comida e os ácidos nucléicos nos nossos genes. As moléculas de alguns polímeros que ocorrem na natureza – as proteínas, os carboidratos e os ácidos nucléicos – têm milhares de grupos funcionais. Todavia, as propriedades moleculares que já encontramos também se aplicam a essas moléculas.

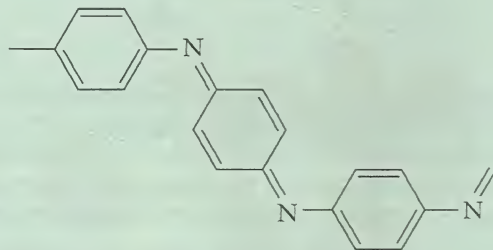
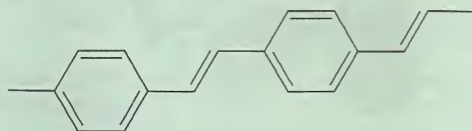
19.13 Proteínas

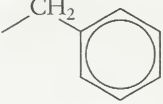
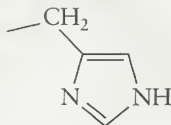
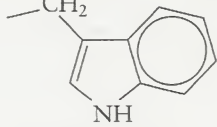
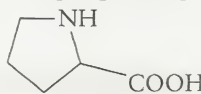
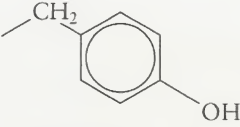
As moléculas de proteínas são copolímeros de condensação que utilizam como monômeros até 20 amino-ácidos de ocorrência natural, que diferem apenas nas cadeias laterais (Tabela 19.4).

Um polímero condutor, o polipirrol,

H H N N N N H H

tem sido usado em janelas "inteligentes", que escurecem de um amarelo esverdeado transparente para um azul-negro, quase opaco, sob a luz solar direta. As fibras de polipirrol são também tecidas em panos para camuflagem contra radares porque absorvem microondas. Como ele não reflete as microondas de volta para a fonte, o tecido aparece no radar como uma porção de espaço vazio.

A polianilina, que tem a estrutura

N N N

está sendo usada em cabos coaxiais flexíveis, em baterias recarregáveis, chatas, que parecem botões, e filmes laminados e enrolados que poderiam ser usados como computadores flexíveis ou telas de televisão. Filmes finos de poli-*p*-fenileno-vinileno, PPV, emitem luz quando expostos a um campo elétrico, um processo chamado *eletroluminescência*. Variando a composição do polímero, os cientistas conseguiram fazê-lo emitir em uma vasta variedade de cores. Esses diodos multicolores emissores de luz (LED) podem ser tão brilhantes quanto os diodos fluorescentes.

Como Você Pode Contribuir?

As telas de PPV atuais duram apenas 10% do tempo de vida das telas fluorescentes. Se sua longevidade aumentasse, porém, elas poderiam começar a substituir as telas de computador e televisão que usamos hoje. A polianilina poderia um dia ser usada tanto como solda não-metálica, para os cartões de circuito impresso dos computadores, como blindagem elétrica para a caixa. Transístores e outros componentes eletrônicos feitos de plástico podem ser miniaturizados em um grau fantástico, levantando a possibilidade de computadores totalmente plásticos, que poderiam sobreviver a condições extremamente corrosivas, como ocorre nos locais de pesquisas marinhas. Como os polímeros condutores também podem ser projetados para mudar de forma de acordo com o nível da corrente elétrica, eles poderiam servir como músculos artificiais ou dar flexibilidade de movimento a robôs. Para que esses objetivos possam ser alcançados, as características desses polímeros precisam ser conhecidas e suas respostas a várias condições têm que ser estudadas.

Exercícios Relacionados: 19.87-19.88

Leitura complementar: R. E. Gleason, "How far will circuits shrink?" *Science Spectra,* vol. 20, 2000, pp. 32—40. M. G. Kanatzidis, "Conductive polymers," *Chemical and Engineering News,* 1990, pp. 36—54. P. Yam, "Plastics get wired," *Scientific American,* July 1995, pp. 83—89. Informações mais detalhadas encontram-se no *site* do Prêmio Nobel 2000, www.nobel.se/announcement/2000

*O prêmio Nobel de Química de 2000 foi concedido a A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid e H. Shirakawa por sua descoberta dos polímeros condutores.

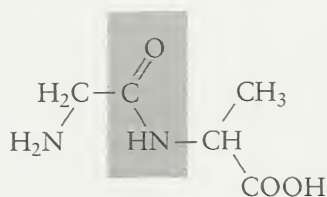
TABELA 19.4 Amino-ácidos Naturais

X	Nome	Abreviação	X	Nome	Abreviação
$-H$	glicina	Gly	$-CH_2(CH_2)_3NH_2$	lisina*	Lys
$-CH_3$	alanina	Ala			
$-CH_2C_6H_5$	fenil-alanina*	Phe	$-CH_2(CH_2)_2NH-C(=NH)NH_2$	arginina	Arg
$-CH(CH_3)_2$	valina*	Val			
$-CH_2CH(CH_3)_2$	leucina*	Leu			
$-CH(CH_3)CH_2CH_3$	isoleucina*	Ile	$-CH_2$ (anel imidazol, N, NH)	histidina*	His
$-CH_2OH$	serina	Ser			
$-CH(OH)CH_3$	treonina*	Thr			
$-CH_2C_6H_4OH$	tirosina	Tyr	$-CH_2$ (anel indol, NH)	triptofano*	Trp
$-CH_2COOH$	ácido aspártico	Asp	$-CH_2CONH_2$	asparagina	Asn
$-CH_2CH_2COOH$	ácido glutâmico	Glu	$-CH_2CH_2CONH_2$	glutamina	Gln
$-CH_2SH$	cisteína	Cys			
$-CH_2CH_2SCH_3$	metionina*	Met	(anel pirrolidina, NH, COOH)	prolina[†]	Pro

*Amino-ácidos essenciais para os humanos.
[†]O amino-ácido completo é mostrado.

Existem literalmente bilhões de combinações possíveis e milhares de diferentes tipos de proteínas nos nossos corpos, cada um com uma função específica a desempenhar. Nossos corpos podem sintetizar 11 dos amino-ácidos em quantidades suficientes para nossas necessidades. Não podemos, porém, produzir todas as proteínas necessárias para a vida a não ser ingerindo os outros nove, que são conhecidos como **amino-ácidos essenciais**.

Uma molécula formada por dois ou mais amino-ácidos é chamada de **peptídeo**. Um exemplo é a combinação de glicina e alanina, representada por Gly-Ala:

$$H_2N-H_2C-C(=O)-HN-CH(CH_3)-COOH$$

A ligação –CO–NH– destacada no quadrado cinza é chamada de **ligação peptídica** e cada amino-ácido de um peptídeo é chamado de **resíduo**. Uma proteína típica é uma cadeia **polipeptídica** de mais de cem resíduos unidos por ligações peptídicas e arranjados em uma ordem característica. Quando o número de amino-ácidos do peptídeo é pequeno, chamamos a molécula de **oligopeptídeo**. O adoçante artificial aspartame é um tipo de oligopeptídeo chamado de **dipeptídeo**, porque só tem dois resíduos.

A **estrutura primária** de uma proteína é a seqüência de resíduos da cadeia peptídica. O aspartame é formado por fenil-alanina (Phe) e ácido aspártico (Asp); logo, sua estrutura primária é Phe-Asp. Três fragmentos da hemoglobina humana são:

Leu-Ser-Pro-Ala-Asp-Lys-Thr-Asn-Val-Lys- . . .
. . . -Val-Lys-Gly-Trp-Ala-Ala- . . .
. . . -Ser-Thr-Val-Leu-Thr-Ser-Lys-Ser-Lys-Tyr-Arg

A determinação da estrutura primária das proteínas é uma tarefa analítica muito complicada, mas, graças a procedimentos automatizados, muitas dessas estruturas são agora conhecidas. Qualquer modificação da estrutura primária de uma proteína – a substituição de um

resíduo de amino-ácido por outro – pode levar a uma disfunção que chamamos de doença congênita. Mesmo um amino-ácido errado na cadeia pode perturbar a função normal da molécula (Fig. 19.18).

A **estrutura secundária** de uma molécula de proteína é a forma adotada pela cadeia do polipeptídeo – em particular, como ela se enrola ou forma folhas. A ordem dos amino-ácidos na cadeia controla a estrutura secundária, pois suas forças intermoleculares mantêm juntas as cadeias. A estrutura secundária mais comum em proteínas de animais é a **hélice** α, uma conformação helicoidal da cadeia polipeptídica fixada por ligações hidrogênio entre resíduos (Fig. 19.19). Uma estrutura secundária alternativa é a **folha** β, que é característica da proteína que conhecemos como seda. Na seda, as moléculas de proteína ficam lado a lado para formar folhas quase planas. As moléculas de muitas outras proteínas incluem regiões de hélices α e folhas β alternadas (Fig. 19.20).

As moléculas de proteínas ainda adotam uma **estrutura terciária** específica, a forma na qual as hélices α, as folhas β e outras regiões estão dobradas, como resultado de interações entre resíduos localizados em partes diferentes da estrutura primária. A forma globular das cadeias da hemoglobina é um exemplo. Um tipo importante de ligação, responsável, em parte, pela estrutura terciária, é a **ligação dissulfeto**, –S–S–, entre resíduos que contêm enxofre.

As cadeias de proteínas são longas e podem dobrar-se em muitas direções. Porém, a ação de muitas proteínas, particularmente das enzimas que catalisam as reações em nossas células, depende das formas tridimensionais. É surpreendente que cadeias longas com centenas de amino-ácidos sejam capazes de se enrolar e dobrar na forma exata necessária. Entretanto, na maior parte dos casos, uma dada proteína se dobrará sempre em uma conformação precisa, determinada pela localização dos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos da cadeia. A cadeia forma hélices α ou fobra-se em folhas β e, depois, as hélices e folhas dobram-se umas sobre as outras para criar a forma tridimensional da proteína (Fig. 19.21). Às vezes, entretanto, as proteínas não se dobram corretamente. Quando isso acontece no organismo, a disfunção pode levar a doenças como o Mal de Alzheimer, quando a função do cérebro é restrita por depósitos de proteinas que não de dobraram corretamente e não podem mais cumprir sua função. Se os cientistas puderem resolver o problema da dobra incorreta e descobrir como corrigir isso, então doenças hoje consideradas irreversíveis poderão ser curadas.

As proteínas podem ter também uma **estrutura quaternária**, na qual unidades polipeptídicas vizinhas se ajustam em um arranjo específico. A molécula de hemoglobina, por exemplo, tem uma estrutura quaternária formada por quatro unidades polipeptídicas, uma das quais é mostrada na Figura 19.20.

A perda da estrutura das proteínas é chamada de **desnaturação**. A mudança estrutural pode ser a perda da estrutura quaternária, terciária ou secundária. Ela pode ser, também, uma degradação da estrutura primária por rompimento das ligações peptídicas. Até mesmo o aquecimento

FIGURA 19.18 Células vermelhas do sangue, em formato de foice se formam quando um amino-ácido (ácido glutâmico) de uma cadeia de polipeptídeo é substituído por outro amino-ácido (valina). Essas células têm menor capacidade de carregar oxigênio do que as células normais.

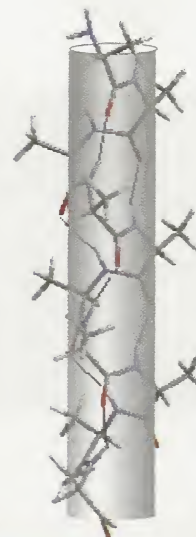



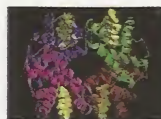
FIGURA 19.19 Representação parcial de uma hélice α, uma das estruturas secundárias adotadas pelas cadeias de polipeptídeos. O cilindro engloba o "esqueleto" da cadeia de polipeptídeo e os grupos laterais se projetam para fora. As linhas finas representam as ligações hidrogênio que mantêm a cadeia em posição.

O grupo heme da hemoglobina está próximo da superfície ou no centro da proteína?

FIGURA 19.20 Uma das quatro cadeias de polipeptídeo que formam a molécula da hemoglobina humana. A cadeia contém regiões alternadas de hélices α e folhas β. As regiões das hélices são representadas por hélices vermelhas. As moléculas de oxigênio que inalamos ligam-se ao átomo de ferro (esfera azul) e são carregadas pela corrente sangüínea.

Media Link Animação Figura 19.20 Hemoglobina

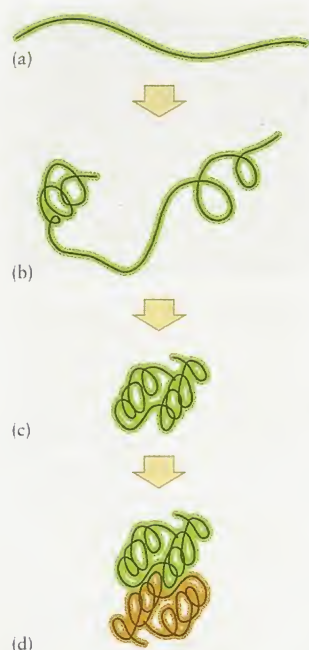



FIGURA 19.21 Estas estruturas mostram como uma proteína forma primeiro as hélices α e as folhas β e, depois, as hélices e folhas se enrolam para tomar a forma da proteína. Finalmente, as subunidades da proteína se alinham em pares. (a) polipeptídeo recém-formado; (b) intermediário; (c) subunidade; (d) proteína madura (dimérica).

suave pode causar a desnaturação irreversível. Quando cozinhamos um ovo, a proteína chamada albumina sofre desnaturação e transforma-se em uma massa branca. A ondulação permanente de cabelo, que é formado, principalmente, por longas cadeias da proteína *queratina*, é o resultado de uma desnaturação parcial.

Os materiais naturais baseados em proteínas incluem fibras, como a seda e a lã, e certos adesivos. Alguns animais, como as aranhas e bichos-da-seda, também usam proteínas como material estrutural de notável resistência (Fig. 19.22). Os químicos copiam a natureza ao fabricar uma seda artificial que substitui a das aranhas, que é uma das fibras mais resistentes conhecidas (Fig. 19.23).

As proteínas são polímeros feitos de unidades de amino-ácidos. A estrutura primária de um polipeptídeo é a seqüência de resíduos de amino-ácidos. A estrutura secundária é a formação de hélices e folhas. A estrutura terciária é a dobra em uma unidade compacta. A estrutura quaternária é o empacotamento de unidades individuais de proteína para formar superestruturas.

FIGURA 19.22 A proteína produzida pelas aranhas para fazer uma teia é uma forma de seda que pode ser excepcionalmente forte.

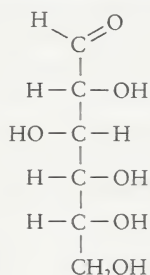
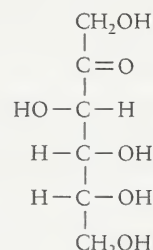
FIGURA 19.23 A seda de aranha artificial pode agora ser produzida a granel. Ela pode ser transformada em fios finos e resistentes, como a dos novelos mostrados aqui, ou trançada em cabos fortes o suficiente para suportar pontes pênseis.

19.14 Carboidratos

Os **carboidratos** são assim chamados porque muitos deles têm a fórmula empírica CH_2O, que sugere um hidrato de carbono. Eles incluem os amidos, a celulose e os açúcares, como a glicose, $C_6H_{12}O_6$, (**18**), que contém um grupo aldeído, e a frutose (açúcar de frutas), um isômero estrutural da glicose, que é uma cetona (**19**). Os carboidratos têm muitos grupos –OH e podem ser considerados álcoois. A presença desses grupos –OH permite que eles formem numerosas ligações hidrogênio uns com os outros e com a água.

```
 H   O
  \ //
   C
   |
H--C--OH
   |
HO--C--H
   |
H--C--OH
   |
H--C--OH
   |
  CH2OH
```

18 Glicose, $C_6H_{12}O_6$

```
  CH2OH
   |
   C=O
   |
HO--C--H
   |
H--C--OH
   |
H--C--OH
   |
  CH2OH
```

19 Frutose, $C_6H_{12}O_6$

Os **polissacarídeos** são polímeros da glicose. Eles incluem o amido, que podemos digerir, e a celulose, que não podemos. O amido tem dois componentes, a amilose e a amilopectina. A amilose, que corresponde a aproximadamente 20 a 25% da maior parte dos amidos, é uma grande cadeia de glicose, com alguns milhares de unidades (Fig. 19.24). A amilopectina também é formada por cadeias de glicose (Fig. 19.25), mas as cadeias são ramificadas e as moléculas são muito maiores. Cada molécula tem aproximadamente um milhão de unidades de glicose.

A *celulose* é o material estrutural das plantas. Ela é um polímero que utiliza o mesmo monômero (glicose) que o amido, mas as ligações das unidades são diferentes e as cadeias de celulose formam cordões chatos, como fitas (Fig. 19.26). Ligações hidrogênio entre essas fitas formam uma estrutura rígida que não podemos digerir (o que não acontece com os cupins). A celulose é a substância orgânica mais abundante no mundo e bilhões de toneladas são produzidas anualmente por fotossíntese. Na pesquisa de combustíveis alternativos, utilizam-se enzimas para quebrar a celulose de resíduos de biomassa, transformando-a em glicose, que é então fermentada para produzir etanol para uso como combustível (veja o Quadro 6.2).

Os carboidratos incluem os açúcares, os amidos e a celulose. A glicose é um álcool-aldeído que polimeriza para formar o amido e a celulose.

FIGURA 19.24 A molécula da amilose, um dos componentes do amido, é um polissacarídeo, um polímero de glicose. Ela é formada por unidades de glicose ligadas para dar uma estrutura como esta, porém com um grau de ramificação moderado.

Será que as moléculas do amido se enrolam umas nas outras ou elas formam longas cadeias estendidas?

Figura 19.24 Amido

O

CH_2

O

CH_2

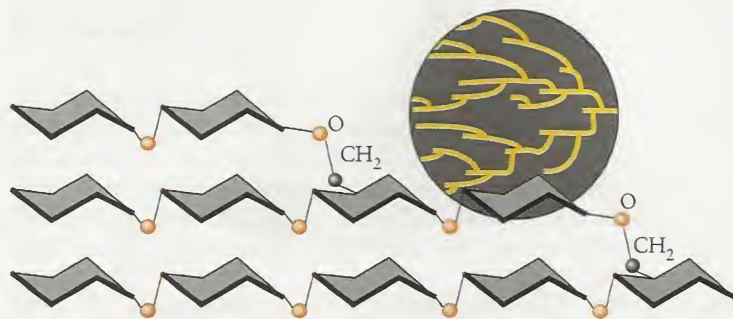



FIGURA 19.25 A molécula da amilopectina é o outro componente do amido. Ela tem uma estrutura mais ramificada do que a amilose, como destaca o detalhe.

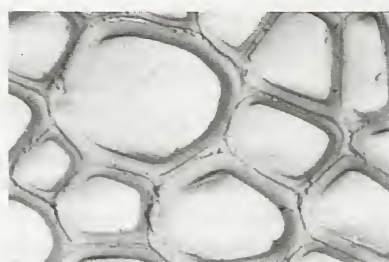
(a)

(b)

FIGURA 19.26 (a) A celulose é outro polissacarídeo construído com unidades de glicose. As unidades de glicose da celulose ligam-se de modo a formar cordões longos e chatos que podem produzir um material fibroso através de ligações hidrogênio. (b) Esses tubos longos de celulose formam o material estrutural de árvores, como o choupo.

Será que as moléculas de celulose se enrolam umas nas outras ou elas formam longas cadeias estendidas?

Figura 19.26 Celulose

19.15 Ácidos Nucléicos

As pessoas usam materiais para armazenar informações desde o tempo das primeiras pinturas nas cavernas. Hoje, podemos especular sobre a possibilidade de armazenar informações em moléculas isoladas. Um sonho dos projetistas de computadores é que, um dia, arranjos de moléculas servirão como dispositivos de armazenamento de dados de enorme capacidade. A natureza, no entanto, já usa essa técnica há milhões de anos. Ela utiliza um "ácido nucléico", uma molécula chamada ácido desoxirribonucléico (DNA) para armazenar a informação genética que permite que os organismos se reproduzam (Fig. 19.27).

Cada célula viva contém pelo menos uma molécula de DNA para controlar a produção de proteínas e carregar a informação genética de uma geração de células para a próxima. As moléculas de DNA humano são imensas. Se uma delas pudesse ser extraída, sem dano, de um núcleo de célula e fosse desenrolada da forma natural muito enovelada, ela chegaria a aproximadamente 2 m de comprimento (Fig. 19.28). A molécula do ácido ribonucléico (RNA) tem estrutura muito semelhante à do DNA. Uma de suas funções é carregar as informações armazenadas pelo DNA até uma região da célula onde elas são usadas na síntese de proteínas.

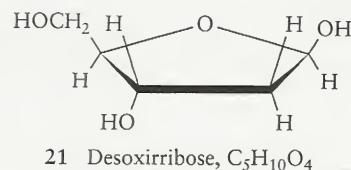
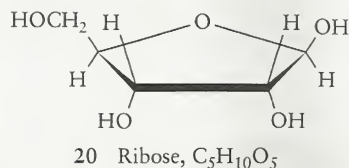
O DNA é um polímero formado por unidades repetitivas derivadas do açúcar ribose (20). No caso do DNA, a molécula de ribose não tem o átomo de oxigênio do carbono 2, o segundo

FIGURA 19.27 Imagem computadorizada de uma pequena seção da molécula de DNA, formada por duas hélices enroscadas. Nesta ilustração, a hélice dupla também se enrola sobre si, em uma forma chamada de super-hélice.

FIGURA 19.28 As moléculas de DNA são muito grandes, mesmo em bactérias. Nesta micrografia, uma molécula de DNA escapou da membrana danificada de uma bactéria.

átomo de carbono em sentido horário a partir do oxigênio de éter do anel de cinco átomos. Assim, a unidade repetitiva – o monômero – é chamado desoxirribose (**21**).

20 Ribose, $C_5H_{10}O_5$

21 Desoxirribose, $C_5H_{10}O_4$

O átomo de carbono 1 do anel de desoxirribose está ligado por covalência a uma amina (portanto, uma base), que pode ser a adenina, A (**22**), a guanina, G (**23**), a citosina, C (**24**), ou a timina, T (**25**). No RNA, a uracila, U (**26**) substitui a timina. A base liga-se ao átomo de carbono 1 da desoxirribose pelo nitrogênio do grupo –NH (em vermelho). O composto assim formado é chamado **nucleosídeo**. Todos os nucleosídeos têm estrutura semelhante, que podemos resumir no esquema mostrado em (**27**). O objeto em forma de lente representa a amina.

Os monômeros de DNA são completados por um grupo fosfato, $-O-PO_3^{2-}$, ligado por covalência ao átomo de carbono 5 da unidade ribose. O composto resultante é chamado de **nucleotídeo** (**28**). Como existem quatro monômeros nucleosídeos possíveis (um para cada base), existem quatro nucleotídeos possíveis em cada tipo de ácido nucléico.

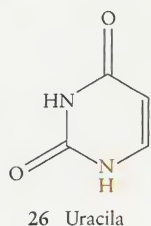
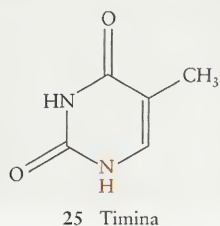
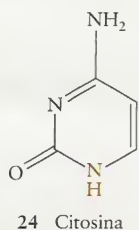
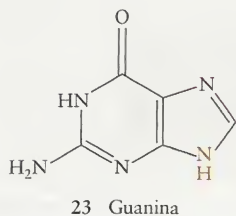
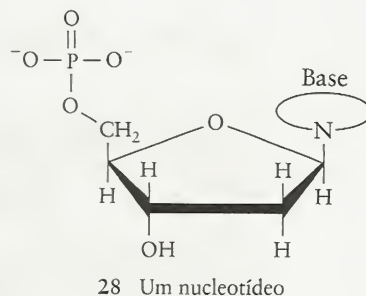
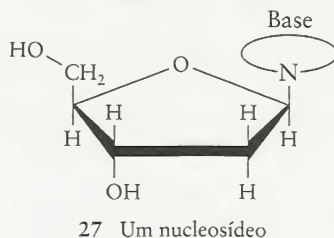
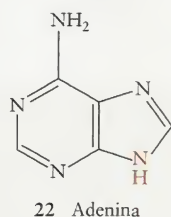
22 Adenina

23 Guanina

24 Citosina

25 Timina

26 Uracila

27 Um nucleosídeo

28 Um nucleotídeo

As moléculas de DNA e RNA são **polinucleotídeos**, isto é, espécies poliméricas construídas com unidades de nucleotídeos. A polimerização ocorre quando o grupo fosfato de um nucleotídeo (que é a base conjugada de um ácido fosfórico orgânico) condensa com o grupo –OH do átomo de carbono 3 de outro nucleotídeo, formando uma ligação éster e liberando uma molécula de água. À medida que a condensação continua, a cadeia cresce e obtém-se uma estrutura como a da Figura 19.29, um composto conhecido como **ácido nucléico**. A molécula de DNA é uma hélice dupla na qual dois longos cordões de ácido nucléico se enrolam um no outro.

A capacidade de replicação do DNA é uma conseqüência da estrutura de hélice dupla. Existe uma correspondência precisa entre as bases de cada cordão. A adenina de um cordão sempre forma duas ligações hidrogênio com a timina do outro, e a guanina de um cordão sempre forma três ligações hidrogênio com a citosina do outro. Assim, ao longo da hélice, os pares de bases são sempre AT e GC (Fig. 19.30). Outras combinações não seriam tão estáveis. Durante a replicação do DNA, as ligações hidrogênio, que são relativamente fracas em comparação com as ligações covalentes das fitas, são quebradas por uma enzima que mantém intactas as fitas. Os nucletídeos do fluido celular atacam as fitas nos lugares apropriados para formar as hélices duplas de duas novas moléculas de DNA.

Além da replicação – a produção de cópias para a reprodução e a divisão celular – o DNA governa a produção de proteínas ao servir como molde durante a síntese de moléculas de RNA. Essas novas moléculas, com U em lugar de T, transportam a informação genética para fora do núcleo da célula animal ou vegetal até a região em que ocorre a síntese das proteínas. Desse modo, as reações químicas de grupos funcionais e, em sentido mais amplo, os princípios da química, dão vida à matéria.

Os ácidos nucléicos são copolímeros de quatro nucleotídeos unidos por ligações éster de fosfato. A seqüência dos nucleotídeos armazena toda a informação genética.

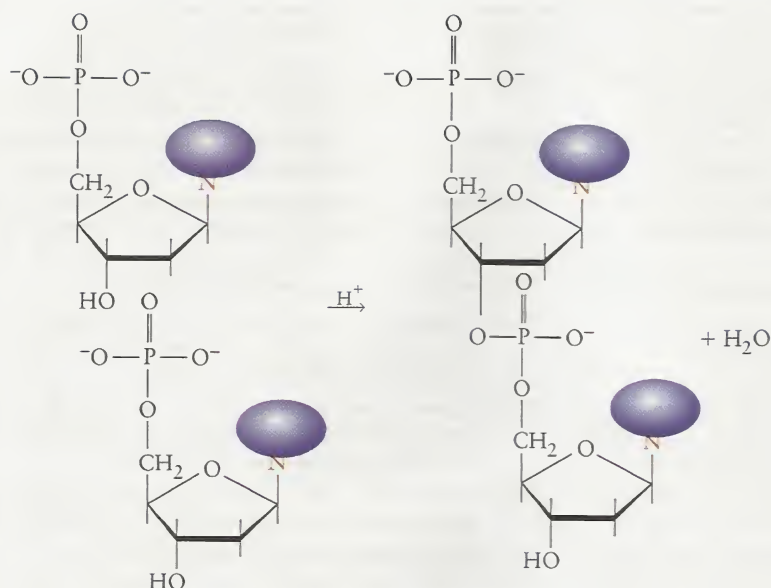



FIGURA 19.29 A condensação de nucleotídeos leva à formação de um ácido nucléico, um polinucleotídeo.

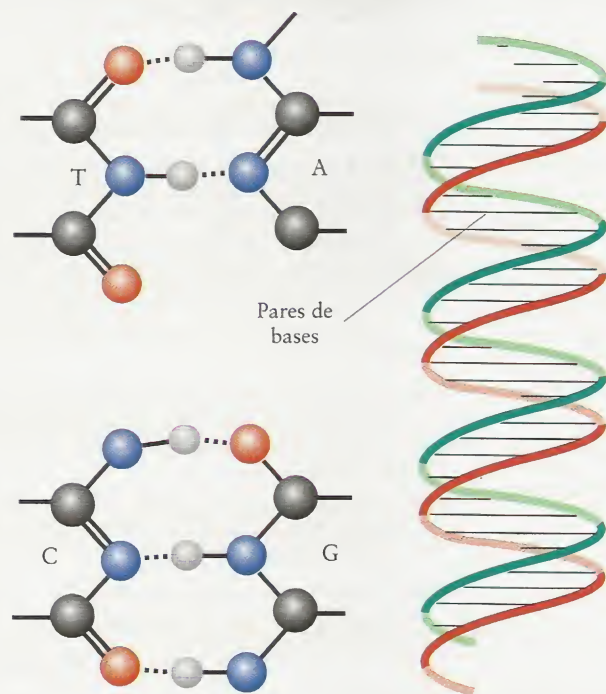
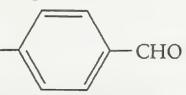



FIGURA 19.30 As bases da hélice dupla do DNA ajustam-se em virtude das ligações hidrogênio que elas formam, como mostrado à esquerda. Uma vez formados, os pares AT e GC são praticamente idênticos em tamanho e forma. Como resultado, as voltas da hélice mostrada à direita são regulares e consistentes.

Media Link Animação Figura 19.30 DNA

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- ❑ 1 Reconhecer as funções halogenoalcano, álcool, éter, fenol, aldeído, cetona, ácido carboxílico, amina, amida ou éster, dada uma estrutura molecular.
- ❑ 2 Predizer os produtos de oxidação de aldeídos e cetonas (Seção 19.5).
- ❑ 3 Escrever a fórmula estrutural de um éster ou de uma amida formada na reação de condensação de um ácido carboxílico com um álcool ou uma amina (Seções 19.7 e 19.8).
- ❑ 4 Predizer a influência das ligações hidrogênio nas propriedades físicas dos compostos orgânicos (Teste 19.2)
- ❑ 5 Nomear grupos funcionais simples (Caixa de Ferramentas 19.1 e Exemplo 19.1).
- ❑ 6 Predizer o tipo de polímero que um determinado monômero pode formar e identificar monômeros, conhecida a unidade repetitiva de um polímero (Exemplo 19.2).
- ❑ 7 Distinguir os vários tipos de copolímeros (Teste 19.5).
- ❑ 8 Explicar o papel do tamanho da cadeia, da cristalinidade, da formação de redes, das ligações cruzadas e das forças intermoleculares na determinação das propriedades físicas de polímeros (Seção 19.12).
- ❑ 9 Descrever a composição das proteínas e distinguir suas estruturas primária, secundária, terciária e quaternária (Seção 19.13).
- ❑ 10 Descrever a composição dos carboidratos (Seção 19.14).
- ❑ 11 Descrever as estruturas e funções dos ácidos nucléicos (Seção 19.15).

EXERCÍCIOS

Identificação de Grupos Funcionais e Nomeação de Compostos

19.1 Escreva a fórmula geral de cada um dos seguintes tipos de compostos. Use R para representar um grupo orgânico: (a) amina; (b) álcool; (c) ácido carboxílico; (d) aldeído.

19.2 Escreva as fórmulas gerais de cada um dos seguintes tipos de compostos. Use R para representar um grupo orgânico: (a) éter; (b) cetona; (c) éster; (d) amida.

19.3 Identifique cada tipo de composto: (a) R–O–R; (b) R–CO–R; (c) $R\text{–}NH_2$; (d) R–COOR.

19.4 Identifique cada tipo de composto: (a) R–CHO; (b) R–COOH; (c) R–CONHR; (d) R–OH.

19.5 Nomeie os seguintes compostos: (a) CH_3CHClH_3; (b) $CH_3CH_2C(CH_3)ClCH_2CHClCH_3$ (c) CH_3CI_3 (d) CH_2Cl_2.

19.6 Nomeie os seguintes compostos: (a) CH_2CHCH_2Br; (b) $CF_2CHCHCH_2$ (c) $CH_3CH_2CCCH_2Br$; (d) $Cl_3CCOCH_2CH_3$.

19.7 Escreva as fórmulas dos seguintes compostos e diga se são álcoois primários, secundários, terciários ou fenóis: (a) 1-cloro-2-hidróxi-benzeno; (b) 2-metil-3-pentanol; (c) 2,4-dimetil-1-hexanol; (d) 2-metil-2-butanol.

19.8 Escreva as fórmulas dos seguintes compostos e diga se são álcoois primários, secundários, terciários ou fenóis: (a) 2-metil-1-propanol; (b) 2-propanol; (c) *p*-hidróxi-tolueno; (d) 1-bromo-2-(hidróxi-metil)-benzeno.

19.9 Escreva a fórmula de (a) etil-metil-éter; (b) etil-propil-éter; (c) dimetil-éter.

19.10 Escreva a fórmula de (a) dietil-éter; (b) dibutil-éter; (c) metil-propil-éter.

19.11 Nomeie os compostos: (a) $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$; (b) $C_6H_5OCH_3$; (c) $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$.

19.12 Nomeie os compostos: (a) $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_3$; (b) $CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$.

19.13 Identifique os compostos como aldeídos ou cetonas e dê seus nomes sistemáticos: (a) CH_3CHO; (b) CH_3COCH_3; (c) $(CH_3CH_2)_2CO$.

19.14 Identifique os compostos como aldeídos ou cetonas e dê seus nomes sistemáticos:
(a) CH_3CH_2CHO

(b) $H_3C-C_6H_4-CHO$

(c) $(CH_3CH_2)_2CHCH_2COCH_3$

19.15 Escreva as fórmulas estruturais de: (a) metanal; (b) propanona; (c) 2-heptanona.

19.16 Escreva as fórmulas estruturais de: (a) 2-etil-2-metil-pentanal; (b) 3,5-di-hidróxi-4-octanona; (c) octanal.

19.17 Dê os nomes sistemáticos de: (a) CH_3COOH; (b) $CH_3CH_2CH_2COOH$; (c) $CH_2(NH_2)COOH$.

19.18 Dê os nomes sistemáticos de: (a) CH_3CH_2COOH; (b) $CHCl_2COOH$; (c) $CH_3(CH_2)_7COOH$.

19.19 Dê as estruturas de: (a) ácido benzóico, C_6H_5COOH; (b) ácido 2-cloro-3-metil-pentanóico; (c) ácido hexanóico; (d) ácido propenóico.

19.20 Dê as estruturas de: (a) ácido 2-metil-propanóico; (b) ácido 2,2-dicloro-butanóico; (c) ácido 2,2,2-trifluoro-etanóico; (d) ácido 4,4-dimetil-pentanóico.

19.21 Dê os nomes sistemáticos das seguintes aminas: (a) CH_3NH_2; (b) $(CH_3CH_2)_2NH$; (c) *o*-$CH_3C_6H_4NH_2$.

19.22 Dê os nomes sistemáticos das seguintes aminas: (a) $CH_3CH_2CH_2NH_2$; (b) $(CH_3CH_2)_4N^+$; (c) *p*-$ClC_6H_4NH_2$.

19.23 Escreva as fórmulas estruturais das seguintes aminas: (a) *o*-metil-fenilamina; (b) trietilamina; (c) íon tetrametilamônio.

19.24 Escreva as fórmulas estruturais das seguintes aminas: (a) metil-propilamina; (b) dimetilamina; (c) *m*-metil-fenilamina.

Padrões de Reatividade de Grupos Funcionais

19.25 Quais dos seguintes moléculas ou íons podem funcionar como nucleófilo em uma reação de substituição nucleofílica? (a) NH_3; (b) CO_2; (c) Br^-; (d) SiH_4.

19.26 Quais dos seguintes moléculas ou íons podem funcionar como nucleófilo em uma reação de substituição nucleofílica? (a) CH_3O^-; (b) CN^-; (c) NH_4^+; (d) PH_3.

19.27 Sugira um álcool que poderia ser usado na preparação dos seguintes compostos e indique como a reação seria feita: (a) etanal; (b) 2-octanona; (c) 5-metil-octanal.

19.28 Sugira um álcool que poderia ser usado para a preparação dos seguintes compostos e indique como a reação seria feita: (a) metanal; (b) propanona; (c) 6-metil-5-decanona.

19.29 Dê a estrutura do produto principal formado nas seguintes reações de condensação: (a) ácido butanóico com 2-propanol; (b) ácido etanóico com 1-pentanol; (c) ácido hexanóico com etil-metilamina; (d) ácido etanóico com propilamina.

19.30 Dê a estrutura do produto principal formado nas seguintes reações de condensação: (a) ácido octanóico com metanol; (b) ácido propanóico com etanol; (c) ácido propanóico com metilamina; (d) ácido metanóico com dietilamina.

19.31 Você recebe amostras de propanal, 2-propanona e ácido etanóico. Descreva como você usaria testes químicos, como indicadores ácido-base ou agentes oxidantes, para distinguir os três compostos.

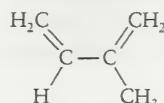
19.32 Você recebe amostras de 1-propanol, pentano e ácido etanóico. Descreva como você usaria testes químicos, como a solubilidade em água ou indicadores ácido-base, para distinguir os três compostos.

19.33 Coloque os seguintes ácidos na ordem de acidez: $ClCH_2COOH$, Cl_3CCOOH, CH_3COOH e CH_3CH_2COOH. Justifique sua resposta.

19.34 Coloque metilamina, dimetilamina e dietilamina na ordem crescente de basicidade. Explique sua resposta. Use critérios de estrutura molecular.

Polímeros

19.35 Esquematize três unidades repetitivas do polímero formado por: (a) $CH_2{=}C(CH_3)_2$; (b) $CH_2{=}CHCN$; (c) isopreno

H_2C CH_2
C—C
H CH_3

19.36 Esquematize três unidades repetitivas do polímero formado por: (a) tetrafluoro-eteno; (b) fenil-eteno; (c) $CH_3CH{=}CHCH_3$.

19.37 Escreva as fórmulas estruturais dos monômeros dos seguintes polímeros, para os quais é dada a unidade repetitiva: (a) poli(cloreto de vinila) (PVC), $-(CHClCH_2)_n-$; (b) Kel-F, $-(CFClCF_2)_n-$.

19.38 Escreva as fórmulas estruturais dos monômeros dos seguintes polímeros, para os quais é dada a unidade repetitiva: (a) um

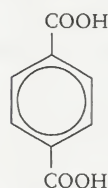
polímero usado para fazer tapetes, $-(OC(CH_3)_2-CO)_n-$; (b) $-(CH(CH_3)CH_2)_n-$; (c) um polipeptídeo, $-(NHCH_2CO)_n-$

19.39 Escreva a fórmula estrutural de duas unidades do polímero formado a partir de (a) a reação de ácido oxálico (ácido etanodióico), HOOCCOOH, com 1,4-diamino-butano, $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$; (b) a polimerização do amino-ácido alanina (ácido 2-amino-propanóico).

19.40 Escreva a fórmula estrutural de duas unidades do polímero formado a partir de (a) reação de ácido tereftálico (veja a estrutura) com 1,2-diamino-etano, $H_2NCH_2CH_2NH_2$; (b) polimerização de ácido 4-hidróxi-benzóico (veja a estrutura).

COOH / COOH

ácido tereftálico

COOH / OH

ácido 4-hidróxi-benzóico

19.41 Diferencie um polímero isotático, um polímero sindiotático e um polímero atático.

19.42 Explique por que um polímero sindiotático é mais resistente do que um polímero atático.

19.43 Identifique o tipo de copolímero formado pelos monômeros A e B: –BBBBAA–.

19.44 Identifique o tipo de copolímero formado pelos monômeros A e B: –AABABBAA–.

19.45 Como a massa molecular média afeta as seguintes características dos polímeros? (a) ponto de amolecimento; (b) viscosidade; (c) resistência.

19.46 Como a polaridade dos grupos funcionais afeta as seguintes características dos polímeros? (a) ponto de amolecimento; (b) viscosidade; (c) resistência.

19.47 Descreva como a linearidade da cadeia do polímero afeta a resistência do polímero.

19.48 Descreva como as ligações cruzadas afetam a elasticidade e a rigidez de um polímero.

Compostos Biológicos

19.49 (a) Dê a estrutura da ligação peptídica dos amino-ácidos nas proteínas. (b) Identifique o grupo funcional formado. (c) Identifique o tipo de polímero formado (de adição ou de condensação).

19.50 Dê a estrutura da ligação entre unidades de glicose que cria a amilose. (b) Identifique o grupo funcional formado. (c) Identifique o tipo de polímero formado (de adição ou de condensação).

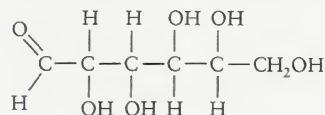
19.51 Nomeie os amino-ácidos da Tabela 19.4 que contêm grupos laterais capazes de formar ligações hidrogênio. Essa interação contribui para as estruturas terciárias das proteínas.

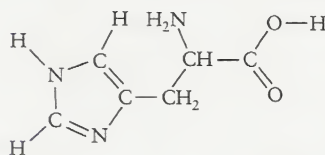
19.52 Nomeie os amino-ácidos da Tabela 19.4 que contêm grupos laterais apolares. Esses grupos podem contribuir para a estrutura terciária de uma proteína, evitando o contato com a água.

19.53 Dê a estrutura do peptídeo formado pela reação do grupo ácido da tirosina com o grupo amino da glicina.

19.54 Dê a estrutura do peptídeo formado pela reação do grupo ácido da glicina com o grupo amino da tirosina.

19.55 Identifique (a) os grupos funcionais e (b) os átomos de carbono quirais da molécula de manose dada abaixo.

H H OH OH / O=C(H)–C–C–C–C–CH_2OH / OH OH H H

19.56 Identifique (a) os grupos funcionais e (b) os átomos de carbono quirais da molécula de histidina dada abaixo.

H H_2N O–H / H N C CH–C / C–CH_2 O / H C=N

19.57 Escreva a seqüência de ácidos nucléicos complementares que formariam um par com as seguintes seqüências de DNA: (a) CATGAGTTA; (b) TGAATTGCA.

19.58 Escreva a seqüência de ácidos nucléicos complementares que formariam um par com as seguintes seqüências de DNA: (a) GGATCTCAG; (b) CTAGCCTGT.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

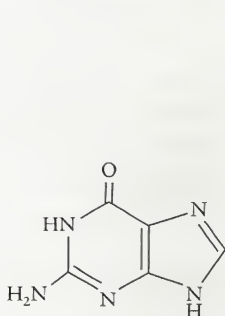
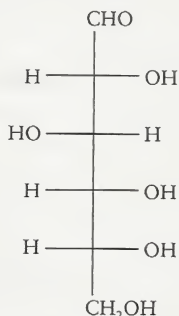
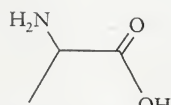
19.59 Escreva as fórmulas químicas dos compostos representados pelas seguintes estruturas de linhas:

O / HN N / H_2N N N H

(a) guanina

CHO / H–OH / HO–H / H–OH / H–OH / CH_2OH

(b) D-glicose

H_2N O / OH

(c) alanina

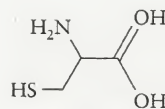
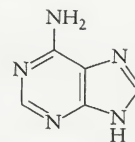
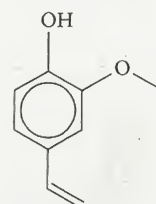
19.60 Escreva as fórmulas químicas dos compostos representados pelas seguintes estruturas de linhas:

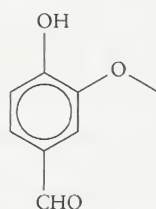
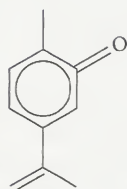
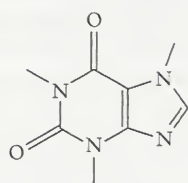
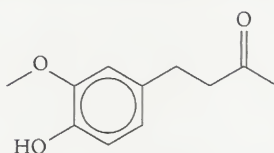
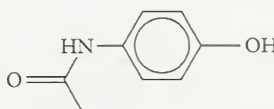
H_2N OH / HS OH

(a) cisteína

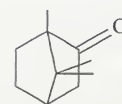
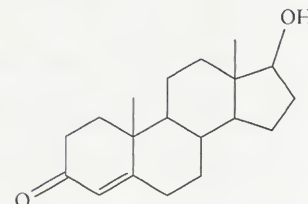
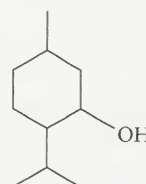
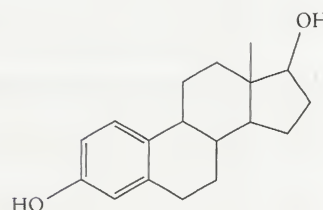
NH_2 / N N / N N H

(b) adenina

OH / O

(c) eugenol

19.61 Identifique todos os grupos funcionais dos seguintes compostos:
(a) vanilina, o composto responsável pelo sabor da baunilha
(b) carvona, o composto responsável pelo sabor da hortelã
(c) cafeína, o estimulante do café, chá e refrigerantes de cola

19.62 Identifique todos os grupos funcionais nos seguintes compostos:
(a) zingerona, o componente odorífero e picante do gengibre
(b) tilenol, um analgésico.
(c) procaína, um anestésico local

19.63 Identifique todos os grupos funcionais dos seguintes compostos (suas estruturas podem ser encontradas no *site* deste livro): (a) aspirina; (b) capsaicina, o componente urticante e picante da pimenta chili; (c) nicotina, um agente que vicia, encontrado no tabaco e usado como inseticida; (d) cortisona, um hormônio usado como agente antiinflamatório.

19.64 Identifique todos os grupos funcionais dos seguintes compostos (suas estruturas podem ser encontradas no *site* deste livro): (a) vitamina A, uma vitamina encontrada nas cenouras e outros vegetais, necessária para a boa visão noturna; (b) vitamina E, uma vitamina encontrada no germe de trigo, nas sementes de girassol, nos óleos de soja e nas alfaces, que age como antioxidante, previne a degeneração muscular e promove a fertilidade; (c) estricnina, um veneno.

19.65 Identifique os átomos de carbono quirais dos seguintes compostos:
(a) cânfora, usada em ungüentos refrescantes
(b) testosterona, um hormônio sexual masculino

19.66 Identifique os átomos de carbono quirais dos seguintes compostos:
(a) mentol, que dá o sabor de hortelã-pimenta
(b) estradiol, um hormônio sexual feminino

19.67 As estruturas das seguintes moléculas podem ser encontradas no *site* deste livro. Dê a estrutura de cada uma delas e identifique os átomos de carbono quirais: (a) cocaína, um narcótico e anestésico local; (b) aflatoxina B_2, uma toxina e carcinogênico de ocorrência natural em amendoins, como subproduto do crescimento de fungos do gênero *Aspergillus*.

19.68 As estruturas das seguintes moléculas podem ser encontradas no *site* deste livro. Dê a estrutura de linhas de cada uma delas e identifique os átomos de carbono quirais: (a) cefalosporina C, tóxica para estafilococos resistentes à penicilina; (b) tromboxana A_2, uma substância que promove a coagulação do sangue.

19.69 (a) Escreva as fórmulas estruturais do dietil-éter e do 1-butanol (note que eles são isômeros). (b) A solubilidade de ambos os compostos em água é, aproximadamente, 8 g por 100. mL, mas o ponto de ebulição do 1-butanol é 117°C, superior ao do éter dietílico (35°C). Justifique essas observações.

19.70 Examine as seguintes moléculas orgânicas, que têm aproximadamente a mesma massa molar mas grupos funcionais diferentes: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$, $CH_3CH_2CH_2COOH$, $CH_3CH_2COOCH_3$, $CH_3CH_2COCH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_3$, (a) Dê uma estrutura de Lewis para cada molécula, nomeie-a e classifique-a por grupo funcional. (b) Quais das moléculas são isômeros? Alguma é quiral? Se positivo, quais? (c) Liste os tipos de forças intermoleculares relevantes em cada molécula. (d) Use suas respostas das partes (a) e (b) para predizer os pontos de ebulição relativos, na ordem crescente.

19.71 Escreva a fórmula estrutural do produto de (a) a reação do glicerol (1,2,3-tri-hidróxi-propano) com o ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, que leva a uma gordura saturada; (b) a oxidação do álcool 4-hidróxi-benzilíco por dicromato de sódio em um solvente orgânico ácido.

19.72 Os feromônios são comumente chamados de compostos da atração sexual, embora eles também tenham funções de sinalização mais complexas. A estrutura de um feromônio da abelha rainha é trans-$CH_3CO(CH_2)_5CH{=}CHCOOH$. (a) Escreva a fórmula estrutural do feromônio. (b) Identifique e nomeie os grupos funcionais da molécula.

19.73 Classifique as seguintes reações como (1) reação de adição, (2) reação de substituição nucleofílica, (3) reação de substituição eletrofílica ou (4) reação de condensação: (a) a reação do buteno com cloro; (b) a polimerização do amino-ácido glicina; (c) a hidrogenação do butino; (d) a polimerização do estireno, $CH_2CHC_6H_5$, pelo hidroperóxido de tert-butila, $(CH_3)_3COOH$; (e) a reação da metilamina com o ácido butanóico.

19.74 Classifique as seguintes reações como (1) reação de adição, (2) reação de substituição nucleofílica, (3) reação de substituição eletrofílica ou (4) reação de condensação: (a) a reação do ácido tereftálico com o 1,2-etanodiol; (b) a reação do 3-cloro-hexano com o hidróxido de sódio concentrado; (c) a reação da água com o 2-iodo-2-dimetil-etano; (d) a reação do ácido propanóico com o etanol; (e) a reação do tolueno com o bromo na presença de $FeBr_3$.

19.75 Escreva as fórmulas estruturais condensadas dos produtos principais das reações que ocorrem quando: (a) o etilenoglicol, 1,2-etanodiol, é aquecido com o ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$; (b) o etanol é aquecido com o ácido oxálico, HOOCCOOH; (c) o 1-butanol é aquecido com o ácido propanóico.

19.76 Por que os polímeros não têm massas molares definidas? Como o fato de os polímeros terem massas moleculares médias afeta seus pontos de fusão?

19.77 Ordene estes polímeros de acordo com o aumento da utilidade como fibras: poliésteres, poliamidas, polialquenos. Explique seu raciocínio.

19.78 Um certo poliéster tem a fórmula estrutural $-(OCH_2-C_6H_4-CH_2OOC-C_6H_4-CO)_n-$. Identifique os monômeros do poliéster.

19.79 (a) Explique as diferenças entre as estruturas primária, secundária, terciária e quaternária de uma proteína. (b) Identifique as forças que mantêm cada estrutura, como as ligações covalentes ou as forças intermoleculares.

19.80 Os halogenoalcanos podem reagir com íons hidróxido para sofrer deslocamento nucleofílico do íon halogeneto e formar um álcool. Uma complicação dessas reações é a competição com reações de eliminação (veja a Seção 18.5). (a) Prediga os produtos possíveis da reação de 2-bromo-pentano com hidróxido de sódio. (b) O que pode ser feito para favorecer a reação de substituição em relação à eliminação, ou vice-versa?

19.81 A forma protonada da glicina ($^+H_3NCH_2COOH$) tem $K_{a1} = 4{,}47 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1{,}66 \times 10^{-10}$. (a) Escreva as equações químicas do equilíbrio de transferência de próton. (b) Qual é a forma predominante da glicina em solução em pH = 2, pH = 5, e pH = 12?

19.82 Os valores de pK_a do fenol, *o*-nitro-fenol, *m*-nitro-fenol e *p*-nitro-fenol são 9,89; 7,17; 8,28 e 7,15, respectivamente. Explique a origem destas diferenças de pK_a.

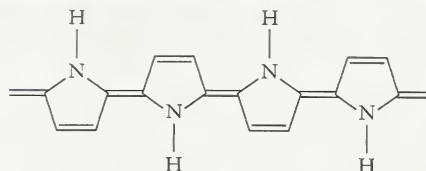
19.83 Explique o processo de polimerização por condensação. Qual é a diferença entre o polímero obtido da reação do ácido benzeno-1,2-dicarboxílico com o etilenoglicol e o Dacron?

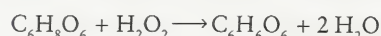
19.84 A massa molecular média de um par de nucleotídeos em ligação hidrogênio é 625 $g \cdot mol^{-1}$. Cada par sucessivo ocupa a distância de 340 pm na cadeia. Se o comprimento total de uma fita da molécula de DNA é 0,299 m, qual é a massa molar da molécula?

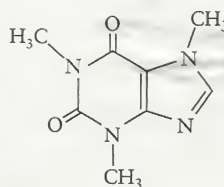
19.85 Um fragmento de proteína foi analisado. Encontrou-se a seqüência Glu-Leu-Asp. Desenhe a estrutura de Lewis desse segmento, assinalando as ligações peptídicas.

19.86 A ferritina é uma proteína globular que armazena o ferro na forma Fe^{3+}. Para deixar a ferritina, o íon Fe^{3+} tem de ser reduzido a Fe^{2+}. A ferritina tem dois tipos de canais pelos quais o Fe^{2+} pode sair: um canal triplo rodeado pelos amino-ácidos aspartato (Asp) e glutamato (Glu) e um canal quádruplo rodeado pelo amino-ácido leucina (Leu). Por que canal o Fe^{2+} provavelmente deixa a proteína? Explique seu raciocínio.

19.87 O monômero do polímero condutor polianilina é o composto anilina (amino-benzeno). Dê a fórmula estrutural do monômero anilina. Qual é a hibridação do átomo N em (b) anilina? (c) polianilina? (d) Indique a localização dos pares de elétrons isolados da polianilina, se houver algum. Será que os átomos N ajudam a transportar corrente? Explique seu raciocínio. Veja o Quadro 19.1.

19.88 As fibras do polímero condutor polipirrol formam um tecido de camuflagem contra os radares. Como ele absorve microondas, sem refletí-las até a fonte, o tecido parece um trecho de espaço vazio quando examinado com o radar. A estrutura do polipirrol está mostrada abaixo. (a) Qual é a hibridação dos átomos N do polipirrol? (b) Explique por que o polipirrol absorve radiação de microondas, o que não acontece com moléculas pequenas. Veja o Quadro 19.1.

19.89 O ozônio é tóxico porque ele é um agente oxidante poderoso. Ele pode reagir com os lipídeos da membrana celular ou com as proteínas para dar peróxido de hidrogênio, também um agente oxigante forte. Esses oxidantes podem danificar o tecido dos pulmões. A superfície dos pulmões, entretanto, têm uma cobertura fina de um fluido que contém vários antioxidantes, que incluem a vitamina C (ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$) que reage com os agentes oxidantes para formar produtos inofensivos. Por exemplo, a vitamina C reage com o peróxido de hidrogênio, H_2O_2, para formar água e o ácido desidróxi-ascórbico ($C_6H_6O_6$), um produto que não é tóxico:

$$C_6H_8O_6 + H_2O_2 \longrightarrow C_6H_6O_6 + 2\,H_2O$$

(a) H_2O_2 está sendo reduzido ou oxidado? (b) O ácido ascórbico está sendo reduzido ou oxidado? Use números de oxidação para justificar sua resposta.

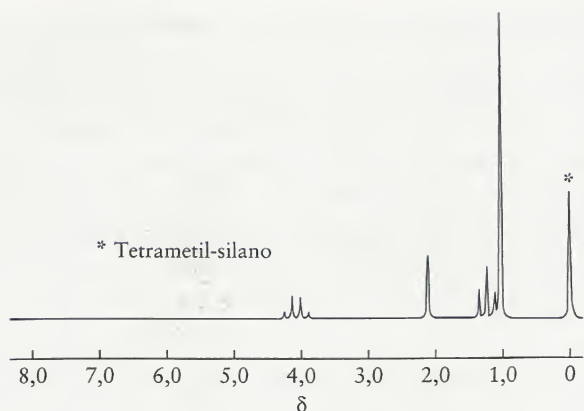
19.90 A estrutura de Lewis da cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$, um estimulante comum, é mostrada abaixo. (a) Dê a hibridação de todos os átomos (exceto os hidrogênios). (b) Na base de sua resposta ao item (a), estime os ângulos de ligação entre os átomos de carbono e nitrogênio. (c) Procure a estrutura da cafeína na literatura e compare os valores encontrados com os valores estimados.

Veja, para cada um dos seguintes exercícios, Técnica Principal 6, Ressonância Magnética Nuclear, que segue este capítulo.

19.91 Prediga as características do espectro de ^1H-RMN do etanal, CH_3CHO.

19.92 Prediga as características do espectro de ^1H-RMN do propano.

19.93 Explique as características do espectro de ^1H-RMN do 3,3-dimetil-butanoato de etila.

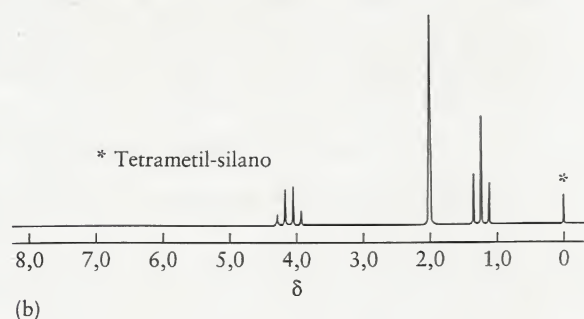
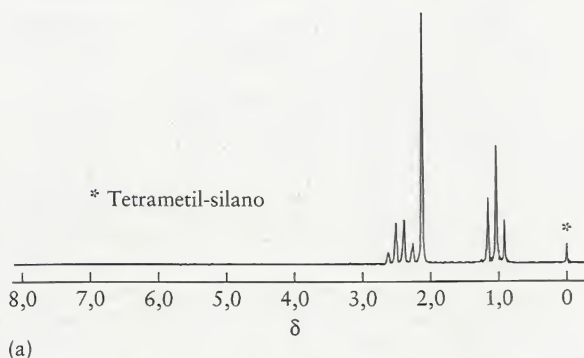
* Tetrametil-silano

8,0 7,0 6,0 5,0 4,0 3,0 2,0 1,0 0
δ

19.94 Os espectros de (a) 2-butanona e (b) acetato de etila são mostrados abaixo. Os espectros são muito semelhantes, mas têm algumas diferenças importantes. Explique as semelhanças e as diferenças.

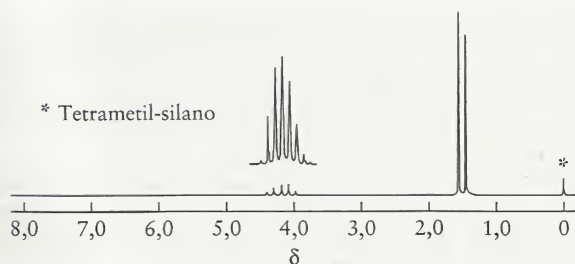
* Tetrametil-silano

8,0 7,0 6,0 5,0 4,0 3,0 2,0 1,0 0
δ
(a)

* Tetrametil-silano

8,0 7,0 6,0 5,0 4,0 3,0 2,0 1,0 0
δ
(b)

19.95 Quando o propano é tratado com gás cloro, obtém-se uma mistura de produtos. Após separação da mistura e análise, um dos compontentes dá o espectro de ^{1}H-RMN abaixo. Qual é esse produto?

* Tetrametil-silano

8,0 7,0 6,0 5,0 4,0 3,0 2,0 1,0 0
δ

19.96 Outros núcleos, além do próton, têm spin nuclear 1/2 e, pelo menos em princípio, podem ser apropriados para espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Use fontes-padrão da literatura para encontrar pelo menos cinco outros elementos naturais não-radioativos com spin 1/2 que poderiam ser examinados pela espectroscopia de RMN.

19.97 Um dos isótopos de carbono de ocorrência natural é apropriado para a espectroscopia de RMN. (a) Use fontes da literatura para determinar que isótopo do carbono tem spin 1/2. (b) Qual é a abundância natural desse isótopo do carbono? (c) Sabendo que somente os núcleos que têm spin nuclear podem interagir para produzir estrutura fina em um espectro de RMN, você esperaria ver o desdobramento devido às interações entre átomos de carbono vizinhos em uma molécula orgânica, como o propano, em um espectro de RMN de carbono? (d) Você esperaria ver o desdobramento do sinal de hidrogênio no espectro de ^{1}H-RMN do propano devido às interações entre os núcleos de carbono e hidrogênio? (e) Você esperaria ver o desdobramento do sinal de carbono em um espectro de RMN de carbono do propano devido às interações entre os núcleos de carbono e hidrogênio?

19.98 Prediga as características do espectro de ^{1}H-RMN do benzeno e dos três dicloro-benzenos isômeros. É possível distinguir os dicloro-benzenos usando somente os espectros de RMN?

19.99 O espectro de RMN de um composto pode mostrar se os átomos da molécula são equivalentes ou diferentes. Por exemplo, os átomos de hidrogênio de $CH_2 = CH_2$ são equivalentes porque eles existem em um ambiente idêntico. Entretanto, em $CH_2 = CHCl$, os dois átomos de hidrogênio ligados ao mesmo carbono são equivelentes, porém são diferentes do átomo de hidrogênio ligado ao outro átomo de carbono. Prediga quantos tipos diferentes de átomos de hidrogênio podem ser identificados no espectro de ^{1}H-RMN das seguintes moléculas: (a) C_2H_2 (b) *cis*-$C_2H_2Cl_2$; (c) *trans*-$C_2H_2Cl_2$ (d) CH_3OH; (e) Na molécula C_2H_5Cl, os átomos de hidrogênio seriam todos diferentes se a molécula existisse apenas em uma conformação. Entretanto, somente dois tipos de átomos de hidrogênio são observados. Apresente uma explicação.

Técnica Principal 6 Ressonância Magnética Nuclear

A *ressonância magnética nuclear* (RMN) é a principal técnica de identificação de compostos orgânicos e está entre as técnicas mais importantes de determinação de suas estruturas. A técnica também foi desenvolvida como *ressonância magnética de imagem* (RMI), um procedimento de diagnóstico em Medicina.

Muitos núcleos atômicos comportam-se como pequenos ímãs, com energias que dependem de sua orientação em um campo magnético. Um espectrômetro de RMN detecta as transições que ocorrem entre esses níveis de energia. O núcleo mais usado na RMN é o do hidrogênio e iremos nos concentrar nele. Dois outros núcleos muito comuns, os de carbono-12 e oxigênio-16, não são magnéticos e são invisíveis na RMN.

Técnica

Como os elétrons, os prótons têm a propriedade de spin que, para propósitos simples, pode ser considerado um movimento real de rotação. Como o próton tem carga elétrica e como uma carga elétrica em movimento gera um campo magnético, o próton age como um diminuto ímã, que pode adotar uma de duas

orientações, ↑ (ou α) e ↓ (ou β). Se um campo magnético externo for aplicado, essas duas orientações correspondem a energias diferentes e a separação entre elas é proporcional à intensidade do campo aplicado (Fig. 1). A separação é medida pela freqüência da radiação eletromagnética absorvida.

Se a amostra é exposta à radiação eletromagnética, os núcleos mudam de uma orientação para outra quando a energia dos fótons incidentes é igual à diferença de energia entre as duas orientações de spin. (Lembre-se de que vimos na Seção 1.1 que a energia do fóton é igual a $h\nu$, em que ν (nu) é a freqüência da radiação). A coincidência entre a radiofreqüência e a diferença de energia entre as duas orientações de spin é chamada de *condição de ressonância*. Ímãs supercondutores são usados para gerar campos magnéticos muito intensos e a ressonância exige radiação de radiofreqüência de cerca de 400 MHz. Quando a condição de ressonância é satisfeita, a radiação é fortemente absorvida e um pico fino é observado no sinal de saída do detector.

A ressonância magnética nuclear é uma técnica analítica muito poderosa, porque cada hidrogênio do composto entra em ressonância em uma freqüência relacionada a seu ambiente na molécula. A Figura 2, por exemplo, mostra o espectro de RMN do etanol. Existem três grupos de picos e um padrão característico de desdobramento em cada grupo. A altura dos picos é proporcional ao número de prótons que entram em ressonância em cada freqüência. Se vemos esse padrão em um espectro de RMN, sabemos imediatamente que a amostra contém etanol. Como todos os compostos têm uma "impressão digital", ou padrão de picos característicos, em RMN, muitos deles podem ser reconhecidos pela comparação entre o padrão observado e uma coleção de padrões de substâncias conhecidas ou pelo cálculo do padrão de linhas esperado.

Como aparece esse padrão característico e o que ele pode nos dizer? Abordaremos essa questão em duas etapas. Primeiro, veremos o que causa a estrutura geral do espectro em grupos de linhas. Em seguida, veremos a origem do desdobramento dos grupos nos picos estreitos.

Deslocamento Químico

A separação da absorção em grupos de linhas é devida à presença de hidrogênios em diferentes ambientes na molécula. Assim, no etanol, CH_3CH_2OH, três hidrogênios estão no grupo metila (CH_3), dois no grupo metileno (CH_2) e um no grupo hidroxila (OH). O campo magnético externo age sobre os elétrons desses três grupos e provoca sua circulação pela molécula. Essas partículas carregadas circulantes dão origem a um campo magnético adicional e os hidrogênios de cada um dos três grupos experimentam um campo magnético *local*, que é diferente do campo magnético externo. Além disso, como a estrutura eletrônica é diferente em cada grupo, os hidrogênios de cada grupo experimentam campos magnéticos locais ligeiramente diferentes. Como resultado, campos ligeiramente diferentes de radiofreqüência são necessários para que eles entrem em ressonância, gerando os três grupos de picos observados no espectro de RMN.

FIGURA 1 As duas orientações do spin do núcleo têm a mesma energia na ausência de um campo magnético externo. Quando um campo é aplicado, a energia do spin α cai e a do spin β aumenta. Quando a separação entre os dois níveis de energia é igual à energia de um campo de radiofreqüência, ocorre uma forte absorção de radiação que leva a um pico no espectro de RMN.

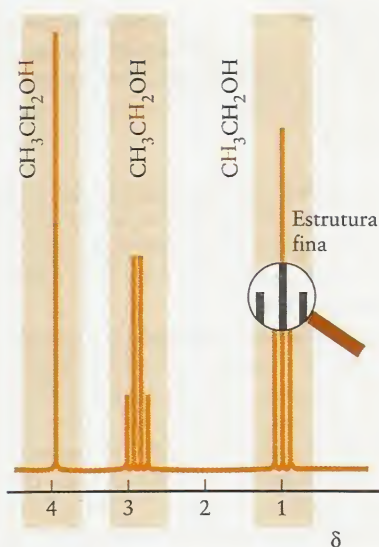



FIGURA 2 Espectro de RMN do etanol. As letras vermelhas correspondem aos hidrogênios que dão origem aos picos associados.

Dizemos que cada grupo de hidrogênios tem um *deslocamento químico* característico em relação a uma amostra-padrão. Medir o deslocamento químico ajuda a identificar o tipo de grupo responsável pela absorção e indica os grupos que estão presentes na molécula. O deslocamento químico de um grupo de linhas é expresso em termos da escala δ (escala delta), onde δ é definido como

$$\delta = \frac{\nu - \nu^\circ}{\nu^\circ} \times 10^6$$

Aqui, ν (nu) é a freqüência de ressonância do centro do grupo de linhas e ν° é a freqüência de ressonância de um padrão. O padrão é usualmente o tetrametil-silano, $Si(CH_3)_4$, que tem muitos hidrogênios idênticos e se dissolve em muitas amostras sem reagir. Cada grupo tem um deslocamento químico característico cujo valor preciso depende dos outros grupos ligados ao grupo de interesse. Por exemplo, se observamos uma ressonância em $\delta = 1$, podemos ter razoável confiança de que ela corresponde ao grupo metila de um álcool*.

Outra característica importante para a identificação são as intensidades relativas dos picos, que são proporcionais ao número de hidrogênios em ressonância naquela posição. Os

* Você encontrará muitas vezes os deslocamentos químicos expressos em partes por milhão, ou ppm. Assim, a ressonância do grupo metila poderia ser registrada como $\delta = 1$ ppm. Entretanto, o uso de ppm é desnecessário.

três picos do espectro do etanol, por exemplo, têm intensidades na razão 3:2:1, que é o que esperaríamos para três hidrogênios de metila, dois de metileno e um de hidroxila.

Estrutura Fina

Agora examinaremos um determinado grupo de linhas para ver o que provoca a *estrutura fina*, isto é, o desdobramento da ressonância em picos finos bem definidos. Observe que a ressonância do grupo metila em $\delta = 1$ leva a três picos com intensidades na razão 1:2:1.

A estrutura fina é conseqüência da presença de outros núcleos magnéticos na vizinhança dos hidrogênios que estão em ressonância. A estrutura fina do grupo metila do etanol, por exemplo, é devida aos hidrogênios do grupo metileno vizinho.

Vamos imaginar que somos um hidrogênio do grupo metila do etanol e que podemos perceber os spins dos dois hidrogênios do grupo metileno vizinho ($-CH_2-$). Existem quatro orientações possíveis para esses dois spins: $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ e $\beta\beta$. Suponha que nossos vizinhos têm spins $\alpha\alpha$. Esse arranjo provoca o aparecimento de um campo magnético que aumenta o campo magnético externo que experimentamos e nós, os hidrogênios de metila, entraremos em ressonância na freqüência correspondente. Se nossos vizinhos forem $\beta\beta$, experimentaremos um campo magnético local diferente e entraremos em ressonância em uma freqüência diferente. Se nossos vizinhos forem $\alpha\beta$ ou $\beta\alpha$, o campo magnético provocado pelo spin α cancela o campo provocado pelo spin β; o campo local que experimentaremos será o mesmo que sofreríamos na ausência de vizinhos e nós entraremos em ressonância na freqüência característica. Como existem dois arranjos que dão essa ressonância ($\alpha\beta$ e $\beta\alpha$), a linha central da ressonância será duas vezes mais intensa do que as duas linhas externas (que surgem quando nossos vizinhos são $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$, respectivamente). Assim, esperamos uma estrutura fina 1:2:1, exatamente como observado.

Podemos predizer o padrão da estrutura fina originada de N prótons equivalentes em um grupo vizinho fazendo referência à linha apropriada do *triângulo de Pascal* (Fig. 3). Se existem três hidrogênios equivalentes em um grupo vizinho (como existe para o grupo metileno do etanol que tem um grupo metila vizinho), esperamos quatro linhas com razão de intensidades 1:3:3:1, como é observado.

E quanto à ressonância da hidroxila? Por que essa ressonância é uma única linha que não é desdobrada pelos outros hidrogênios da molécula? A resposta é que esse hidrogênio é muito móvel. Ele pode passar de uma molécula de etanol para outra molécula de etanol ou para quaisquer moléculas de água presentes. Como resultado, o hidrogênio não permanece em uma molécula por tempo suficiente para mostrar o desdobramento característico ou para provocar o desdobramento em outros grupos.

FIGURA 3 Parte do triângulo de Pascal. As linhas dão a distribuição das intensidades para o acoplamento de um spin de hidrogênio a N outros hidrogênios equivalentes, sendo $N = 0$ para o vértice do triângulo.

Ressonância Magnética de Imagem

A Ressonância Magnética de Imagem (RMI) é uma técnica estrutural não-invasiva para sistemas complexos de moléculas, como as pessoas[†]. Na sua forma mais simples, a RMI retrata a concentração de hidrogênios de uma amostra. Se a amostra – que pode ser um corpo humano vivo – é exposta a um campo magnético uniforme em um espectrômetro de RMN e se trabalhamos com uma resolução que não mostre os deslocamentos químicos ou a estrutura fina, então os hidrogênios darão origem a uma linha de ressonância única. Entretanto, se o campo magnético variar linearmente ao longo da amostra, os hidrogênios entrarão em ressonância em freqüências diferentes, de acordo com sua localização no campo. Mais ainda, a intensidade da ressonância em um dado campo será proporcional ao número de hidrogênios que estão na localização espacial correspondente ao valor particular do campo. Se o gradiente de campo for rodado em outras orientações, outros retratos da concentração de hidrogênios ao longo da amostra serão obtidos. Após várias medições, como essas, da intensidade de absorção, os dados são analisados em um computador, que constrói uma imagem bidimensional das seções examinadas da amostra. A Figura 4

FIGURA 4 Imagem RMI de um cérebro humano. O paciente é submetido a um campo magnético forte (no fundo). Os detectores podem girar em torno da cabeça do paciente, o que permite registrar os sinais obtidos em diferentes posições.

[†] O Prêmio Nobel 2003 de Fisiologia foi concedido a Paul Lauterbur e Sir Peter Mansfield por sua contribuição ao desenvolvimento da RMI.

mostra a distribuição de hidrogênios – na maior parte, a distribuição da água em um cérebro – e as diferentes regiões podem ser identificadas.

Uma grande vantagem da RMI sobre os raios X é que o paciente é exposto apenas à radiação de radiofreqüência e o dano provocado pelos raios X é evitado. Além disso, tumores invisíveis aos raios X podem ser detectados. Outra vantagem da RMI é que uma "fatia" do corpo pode ser vista sem a interferência de estruturas anteriores ou posteriores. Se uma série de "fatias" for obtida, elas podem também ser montadas em uma imagem tridimensional, muito mais precisa do que é possível com raios X.

Exercícios Relacionados: 19.91 – 19.99.

Apêndice 1: Símbolos, Unidades e Técnicas Matemáticas

1A SÍMBOLOS

As quantidades físicas estão representadas por um símbolo itálico ou grego (como *m* para massa, não m). A Tabela 1 lista a maior parte dos símbolos usados neste livro-texto juntamente com suas unidades (veja também o Apêndice 1B). Os símbolos podem ser modificados por subscritos, como estabelecido na Tabela 2. As constantes fundamentais não foram incluídas nas listas, mas podem ser encontradas na capa interna posterior deste livro.

TABELA 1 Símbolos e Unidades Comuns *(continua)*

Símbolo	Quantidade física	Unidade SI
α (alfa)	polarizabilidade	$C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$
γ (gama)	tensão superficial	$N \cdot m^{-1}$
δ (delta)	deslocamento químico	—
θ (teta)	colatitude	grau
λ (lambda)	comprimento de onda	m
μ (mu)	momento de dipolo	C·m
ν (nu)	freqüência	Hz
Π (pi)	pressão osmótica	Pa
σ (sigma)	seção transversal	m^2
ϕ (fi)	azimute	grau
χ (chi)	eletronegatividade	—
ψ (psi)	função de onda	$m^{-n/2}$ (em *n* dimensões)
a	atividade	—
	parâmetro de van der Waals	$L^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$
	parâmetro da célula unitária	m
A	área	m^2
	número de massa	—
	constante de Madelung	—
b	parâmetro de van der Waals	$L \cdot mol^{-1}$
B	segundo coeficiente do virial	$L \cdot mol^{-1}$
C	capacidade calorífica	$J \cdot K^{-1}$
	terceiro coeficiente do virial	$L^2 \cdot mol^{-2}$
c	concentração molar, molaridade	$mol \cdot L^{-1}$, M
c_2	segunda constante de radiação	K·m
d	densidade	$kg \cdot m^{-3}$ ($g \cdot cm^{-3}$)
	comprimento da diagonal da célula unitária	m
E	energia	J
	potencial de eletrodo	V
	força eletromotriz	V
E_a	energia de ativação	$J \cdot mol^{-1}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
E_{lig}	energia de ligação nuclear	J
E_{ea}	afinidade eletrônica	$J \cdot mol^{-1}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
E_K	energia cinética	J
E_P	energia potencial	J
e	carga elementar	C
F	força	N
G	energia de Gibbs (energia livre)	J
H	entalpia	J
h	altura	m
I	energia de ionização	$J \cdot mol^{-1}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
	corrente elétrica	A ($C \cdot s^{-1}$)

TABELA 1 Símbolos e Unidades Comuns

Símbolo	Quantidade física	Unidade SI
i	fator i	—
[J]	molaridade	$mol{\cdot}L^{-1}$, M
k	constante de velocidade	(depende da ordem)
	constante de decaimento	s^{-1}
k_b	constante do ponto de ebulição	$K{\cdot}kg{\cdot}mol^{-1}$
k_f	constante do ponto de congelamento	$K{\cdot}kg{\cdot}mol^{-1}$
k_H	constante da lei de Henry	$mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}atm^{-1}$
K	constante de equilíbrio	—
K_a	constante de acidez	—
K_b	constante de basicidade	—
K_c	constante de equilíbrio	—
K_f	constante de formação	—
K_M	constante de Michaelis	—
K_p	constante de equilíbrio	—
K_{sp}	produto de solubilidade	—
K_W	constante da autoprotólise da água	—
l, L	comprimento	m
m	massa	kg
—	molalidade	$mol{\cdot}kg^{-1}$, m
M	massa molar	$kg{\cdot}mol^{-1}$ (g·mol–1)
N	número de entidades	—
n	quantidade de substância	mol
p	momento linear	$kg{\cdot}m{\cdot}s^{-1}$
P	pressão	Pa
P_X	pressão parcial	Pa
q	calor	J
	carga elétrica	C
Q	quociente de reação	—
	eficiência biológica relativa	—
r	raio	m
R	função de onda radial	$m^{-3/2}$
S	entropia	$J{\cdot}K^{-1}$
	solubilidade molar	$mol{\cdot}L^{-1}$
s	solubilidade molar adimensional	—
t	tempo	s
$t_{1/2}$	meia-vida	s
T	temperatura absoluta	K
U	energia interna	J
v	velocidade	$m{\cdot}s^{-1}$
V	volume	m^3, L
w	trabalho	J
x	fração molar	—
Y	função de onda angular	—
Z	fator de compressão	—
	número atômico	—

TABELA 2 Subscritos dos Símbolos

Subscrito	Significado	Exemplo (unidades)
a	ácido	constante de acidez, K_a
b	base	constante de basicidade, K_b
	em ebulição	temperatura de ebulição, T_b (K)
B	ligação	entalpia de ligação, ΔH_b ($kJ{\cdot}mol^{-1}$)
lig	em ligação	energia de ligação, E_{lig}(eV)
c	concentração	constante de equilíbrio, K_c
	combustão	entalpia de combustão, ΔH_c ($kJ{\cdot}mol^{-1}$)

TABELA 2 Subscritos dos Símbolos

Subscrito	Significado	Exemplo (unidades)
	crítica	temperatura crítica, T_c (K)
e	trabalho sem expansão (extra)	trabalho elétrico, w_e (J)
f	formação	entalpia de formação, ΔH_f (kJ·mol^{-1})
		constante de formação, K_f
	congelamento	temperatura de congelamento, T_f (K)
fus	fusão	entalpia de fusão, ΔH_{fus} (kJ·mol^{-1})
H	Henry	constante da lei de Henry, k_H
In	indicador	constante do indicador, K_{In}
J	substância	pressão parcial, P_J (Pa)
K	cinética	energia cinética, E_K (J)
L	rede	entalpia de rede, ΔH_L (kJ·mol^{-1})
m	molar	volume molar, $V_m = V/n$ (L·mol^{-1})
M	Michaelis	constante de Michaelis, K_M
mis	de mistura	entalpia de mistura, ΔH_{mix} (kJ·mol^{-1})
P	potencial	energia potencial, E_P (J)
P	pressão constante	capacidade calorífica sob pressão constante, C_P (J·K^{-1})
r	reação	entalpia de reação, ΔH_r (kJ·mol^{-1})
s	específica	capacidade calorífica específica, $C_s = C/m$ (J·K^{-1}·g^{-1})
sol	solução	entalpia de solução, ΔH_{sol} (kJ·mol^{-1})
sp	produto de solubilidade	produto de solubilidade, K_{sp}
sub	sublimação	entalpia de sublimação, ΔH_{sub} (kJ·mol^{-1})
tot	total	entropia total, S_{tot} (J·K^{-1})
V	volume constante	capacidade calorífica em volume constante, C_V (J·K^{-1})
vap	vaporização	entalpia de vaporização, ΔH_{vap} (kJ·mol^{-1})
viz	vizinhança	entropia da vizinhança, S_{viz} (J·K^{-1})
w	água	constante de autoprotólise da água, K_w
0	inicial	concentração inicial, $[A]_0$
	estado fundamental	função de onda, ψ_0

1B UNIDADES E CONVERSÃO DE UNIDADES

As quantidades físicas são apresentadas como um múltiplo de uma unidade definida:

Quantidade física = valor numérico × unidade

Por exemplo, um comprimento deve ser expresso como um múltiplo da unidade de comprimento, o metro, m; logo, escrevemos $l = 2{,}0$ m se o comprimento é o produto de 2,0 (o múltiplo) vezes a unidade. Todas as unidades são expressas em letras romanas, como m para metro e s para segundo, para distingui-las das quantidades físicas a que se referem.

O Sistema Internacional (SI) é a forma elaborada do sistema métrico aceita internacionalmente. Ele define sete **unidades fundamentais** a partir das quais todas as quantidades físicas devem ser expressas:

metro, m O metro, a unidade de comprimento, é a distância percorrida pela luz durante um intervalo de tempo igual a 1/299.792.458 de um segundo.

quilograma, kg O quilograma, a unidade de massa, é a massa de um cilindro padrão mantido em um laboratório na França.

segundo, s O segundo, a unidade de tempo, é igual a 9.192.631.770 períodos de uma determinada transição espectroscópica de um átomo do césio-133.

ampère, A O ampère, a unidade de corrente elétrica, é definida em termos da força exercida entre dois fios paralelos que transportam corrente.

kelvin, K O kelvin, a unidade de temperatura, é igual a 1/273,16 da temperatura absoluta do ponto triplo da água.

mol, mol O mol, a unidade da quantidade química, é a quantidade de substância que contém um número de entidades especificadas igual ao número de átomos que existe em exatamente 12 g de carbono-12.

candela, cd A candela, a unidade de intensidade luminosa, é definida em termos de uma fonte de luz cuidadosamente escolhida. Não usamos a candela neste livro.

Qualquer unidade pode ser modificada por um dos prefixos dados na Tabela 3, que implicam multiplicação ou divisão por uma potência de 10 da unidade. Assim, 1 mm = 10^{-3} m e 1 MK = 10^6 K.

As **unidades derivadas** são combinações das unidades fundamentais. Elas são usadas para expressar quantidades físicas construídas a partir de observáveis físicos fundamentais. Por exemplo, o volume é o produto de três comprimentos; logo, ele é expresso pelo produto da unidade metro para cada comprimento. Portanto, a unidade derivada que representa o volume é (metro)^3, isto é, m^3. Da mesma forma, a densidade é a

TABELA 3 Prefixos SI Típicos

Prefixo	deca-	kilo-	mega-	giga-	tera-				
Abreviação	da	k	M	G	T				
Fator	10	10^3	10^6	10^9	10^{12}				
Prefixo	deci-	centi-	mili-	micro-	nano-	pico-	femto-	atto-	zepto-
Abreviação	d	c	m	μ (mu)	n	p	f	a	z
Fator	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}	10^{-15}	10^{-18}	10^{-21}

massa de uma amostra dividida pelo volume e é expressa pela unidade fundamental da massa dividida pela unidade derivada do volume, isto é, quilograma/(metro)^3, isto é, kg/m^3 ou, a forma equivalente, kg·m^{-3}. A convenção SI é que uma potência como o 3 em cm^3, refere-se à unidade e seu múltiplo. Em outras palavras, cm^3 deve ser interpretado como (cm)^3. Muitas unidades derivadas mais comuns têm seus nomes próprios e abreviações, como o joule, J, para a combinação kg·m^2·s^{-2}. A Tabela 4 lista algumas dessas unidades derivadas. Note que os nomes das unidades derivadas que correspondem a nomes de pessoas começam sempre com letra minúscula, mas a abreviação começa com letra maiúscula.

TABELA 4 Unidades Derivadas com Nomes Especiais

Quantidade física	Nome da unidade	Abreviatura	Definição
dose absorvida	gray	Gy	J·kg^{-1}
dose equivalente	sievert	Sv	J·kg^{-1}
carga elétrica	coulomb	C	A·s
potencial elétrico	volt	V	J·C^{-1}
energia	joule	J	N·m, kg·m^2·s^{-2}
força	newton	N	kg·m·s^{-2}
freqüência	hertz	Hz	s^{-1}
potência	watt	W	J·s^{-1}
pressão	pascal	Pa	N·m^{-2}, kg·m^{-1}·s^{-2}
volume	litro	L	dm^3

É freqüentemente necessário converter um conjunto de unidades (por exemplo, calorias para energia, polegadas para comprimento) em unidades SI. A Tabela 5 lista algumas das conversões mais comuns. Os valores em negrito são exatos.

TABELA 5 Relações entre Unidades

Quantidade física	Unidade comum	Abreviatura	Equivalente SI
massa	libra	lb	**0,453 592 37 kg**
	tonelada	t	**10^3 kg (1 Mg)**
	tonelada (curta, EUA)	ton	**907,184 74 kg**
	tonelada (longa, Reino Unido)	ton	**1016,046 kg**
comprimento	polegada	in.	**2,54 cm**
	pé	ft	**30,48 cm**
volume	quarto (E.U.A.)	qt	0,946 352 5 L
	galão (E.U.A.)	gal	3,785 41 L
	quarto imperial	qt	1,136 522 5 L
	galão imperial	gal	4,546 09 L
tempo	minuto	min	**60 s**
	hora	h	**3.600 s**
energia	caloria (termoquímica)	cal	**4,184 J**
	elétron-volt	eV	1,602 177 × 10^{-19} J
	quilowatt-hora	kWh	**3,6 × 10^6 J**
	litro-atmosfera	L·atm	**101,325 J**
pressão	torr	Torr	133,322 Pa

TABELA 5 Relações entre Unidades

Quantidade física	Unidade comum	Abreviatura	Equivalente SI
	atmosfera	atm	101 325 Pa (= 760 Torr)
	bar	bar	10^5 Pa
	libras por polegada quadrada	psi	6894,76 Pa
potência	cavalo-vapor	hp	745.7 W
momento de dipolo	debye	D	$3{,}335\ 64 \times 10^{-30}$ C·m

Para converter uma unidade em outra, usamos um **fator de conversão** da forma

$$\text{Fator de conversão} = \frac{\text{unidades necessárias}}{\text{unidades fornecidas}}$$

construído a partir da relação

$$\text{Unidades necessárias} = \text{unidades fornecidas}$$

obtida a partir de informações como as da Tabela 5 e aplicadas como segue:

$$\text{Informação necessária} = \text{informação fornecida} \times \text{fator de conversão}$$

Ao usar um fator de conversão, as unidades são tratadas como se fossem quantidades algébricas: elas podem ser multiplicadas ou canceladas. Por isso, as unidades do denominador ou do fator de conversão cancelam as unidades dos dados originais, deixando as unidades do numerador do fator de conversão. O mesmo procedimento pode ser usado para converter múltiplos decimais ou frações de unidades.

EXEMPLO 1 Converter unidades

Suponha que desejamos converter um volume de 1,7 qt em litros. Primeiramente, temos de identificar a relação entre as duas unidades na Tabela 5:

$$1 \text{ qt} = 0{,}9463525 \text{ L}$$

O fator de conversão entre a unidade dada (qt) e a unidade desejada (L) é

$$\text{Fator de conversão} = \frac{0{,}946\ 352\ 5 \text{ L}}{1 \text{ qt}}$$

Portanto,

$$\text{Volume (L)} = (1{,}7 \text{ qt}) \times \frac{0{,}946\ 352\ 5 \text{ L}}{1 \text{ qt}} = 1{,}6 \text{ L}$$

Arredondamos a resposta para dois algarismos significativos, como explicado no Apêndice 1C.

TESTE A1A Expresse a altura de uma pessoa, 6,00 ft, em centímetros.

[*Resposta:* 183 cm]

TESTE A1B Expresse em onças a massa de 250. g de um pacote de cereais.

Com freqüência, é necessário converter uma unidade elevada a uma potência (incluindo valores negativos). Quando isso ocorre, o fator de conversão é elevado à mesma potência. Por exemplo, para converter uma densidade de 11.700 kg.m^{-3} em gramas por centímetro cúbico (g·cm^{-3}), usamos as duas relações

$$1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g} \qquad 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$$

como:

$$\text{Densidade (g·cm}^{-3}) = (11.700 \text{ kg·m}^{-3}) \times \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{10^{-2} \text{ m}}\right)^{-3}$$
$$= \left(11.700 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \times \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ cm}^3}$$
$$= 11{,}7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 11{,}7 \text{ g·cm}^{-3}$$

TESTE A2A Expresse a densidade 6,5 g·mm^{-3} em microgramas por nanômetro cúbico ($\mu\text{g·nm}^{-3}$).

[*Resposta*: $6{,}5 \times 10^{-12}$ $\mu\text{g·nm}^{-3}$]

TESTE A2B Expresse a aceleração 9,81 m·s^{-2} em quilômetros por hora ao quadrado.

A conversão de temperaturas é feita de forma ligeiramente diferente. Como o grau Fahrenheit (°F) é menor do que o grau Celsius por um fator de 5/9 (porque existem 180°F entre o ponto de fusão e o ponto de ebulição da água, mas somente 100°C entre os mesmos dois pontos), e porque 0°C coincide com 32°F, usamos

$$\text{Temperatura (°F)} = \left\{\tfrac{9}{5} \times \text{temperatura (°C)}\right\} + 32$$

(O número 32 é exato.) Por exemplo, para converter 37°C (a temperatura do corpo) em graus Fahrenheit, escrevemos

$$\text{Temperatura (°F)} = \left(\tfrac{9}{5} \times 37\right) + 32 = 99$$

e a temperatura é registrada como 99°F. Uma forma mais elaborada de escrever a mesma relação é

$$\text{Temperatura/°F} = \left(\tfrac{9}{5} \times \text{temperatura/°C}\right) + 32$$

Nessa expressão, tratamos as unidades de temperatura como números e as cancelamos quando apropriado. A mesma conversão passa a ser

Temperatura/°F =

$$\left\{\tfrac{9}{5} \times (37°C)/°C\right\} + 32 = \left(\tfrac{9}{5} \times 37\right) + 32 = 99$$

e a multiplicação por °F dá

Temperatura = 99°F

A expressão correspondente para a conversão entre as escalas Celsius e Kelvin é

Temperatura/°C = temperatura/K + 273,15

(O número 273,15 é exato.) Observe que o tamanho do grau Celsius é igual ao do kelvin.

1C NOTAÇÃO CIENTÍFICA

Na **notação científica**, os números são escritos na forma $A \times 10^a$. Aqui, A é um número decimal com dígito diferente de zero na frente da vírgula decimal e *a* é um número inteiro. Por exemplo, 333 é escrito como $3{,}33 \times 10^2$ na notação científica, porque $10^2 = 10 \times 10 = 100$:

$$333 = 3{,}33 \times 100 = 3{,}33 \times 10^2$$

Usamos

$$10^1 = 10$$
$$10^2 = 10 \times 10 = 100$$
$$10^3 = 10 \times 10 \times 10 = 1.000$$
$$10^4 = 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10.000$$

e assim por diante. Note que o número de zeros que segue 1 é igual à potência de 10.

Os números entre 0 e 1 são expressos da mesma maneira, porém a potência de 10 é negativa. Eles têm a forma $A \times 10^{-a}$ com $10^{-1} = \frac{1}{10} = 0{,}1$ e assim por diante. Logo, 0,0333 na notação decimal é $3{,}33 \times 10^{-2}$, porque

$$10^{-2} = \tfrac{1}{10} \times \tfrac{1}{10} = \tfrac{1}{100}$$
$$0{,}0333 = 3{,}33 \times \tfrac{1}{100} = 3{,}33 \times 10^{-2}$$

Usamos

$$10^{-2} = 10^{-1} \times 10^{-1} = 0{,}01$$
$$10^{-3} = 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} = 0{,}001$$
$$10^{-4} = 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} = 0{,}0001$$

Quando uma potência negativa de 10 é escrita como um número decimal, o número de zeros que segue a vírgula decimal é um a menos do que o número (não levando em conta o sinal) ao qual 10 é elevado. Por isso, 10^{-5} é escrito como uma vírgula decimal seguida por 5 – 1 = 4 zeros e depois o algarismo 1:

$$10^{-5} = 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1}$$
$$= 0{,}000\ 01$$

Os dígitos de uma medida a ser registrada são chamados de **algarismos significativos**. Existem dois algarismos significativos (escritos 2 as) em 1,2 cm^3 e 3 as em 1,78 g. Para encontrar o número de algarismos significativos em uma medida, é preciso, primeiramente, expressar os dados na notação científica, deixando um digito diferente de zero à esquerda da vírgula decimal. Então, conta-se o número total de dígitos. Por exemplo, 0,0025 kg é escrito como $2{,}5 \times 10^{-3}$ kg, um valor com dois as.

Alguns zeros são dígitos medidos legitimamente, mas outros só servem para marcar a posição da vírgula decimal. Zeros que seguem a vírgula decimal, como em 22,0 mL, são significativos porque eles foram medidos. Assim, 22,0 mL tem três as. O zero "interior" em 80,1 kg é um dígito medido; logo 80,1 kg tem 3 as. Porém, os dígitos iniciais de 0,0025 g não são significativos, porque eles só indicam a posição da potência de 10, não são números medidos. Podemos observar isso escrevendo a massa como $2{,}5 \times 10^{-3}$ g, que tem 2 as.

Fazemos distinção entre os resultados de medidas que são sempre incertas com os resultados de *contagens*, que são exatos. Por exemplo, se dizemos "12 ovos", isso significa que existem *exatamente* 12 ovos, não alguma coisa entre 11,5 e 12,5.

Ocorre ambigüidade quando números inteiros terminam em zero. Por exemplo, um comprimento igual a 400 m tem 3 as ($4{,}00 \times 10^2$), 2 as ($4{,}0 \times 10^2$) ou 1 as (4×10^2)? Em casos como este, o uso da notação científica elimina todas as ambigüidades. Se não é conveniente usar a notação científica, usa-se um ponto decimal final para indicar que todos os dígitos à esquerda do ponto decimal são significativos. Assim, 400 m é ambígüo e não se pode dizer que tenha mais do que 1 as, a menos que outras informações sejam dadas. Entretanto, 400. m tem 3 as, sem ambigüidade.

Diferentes regras de arredondamento são necessárias para a adição (e o inverso, a subtração) e a multiplicação (e seu inverso, a divisão). Em ambas, arredondamos os valores para o número correto de algarismos significativos.

Arredondamento Nos cálculos, arredonde *para cima* se o último dígito for superior a 5 e *para baixo* se for menor do que 5. Quando o número termina em 5, arredonde sempre para o número par mais próximo. Por exemplo, 2,35 é arredondado para 2,4 e 2,65 para 2,6. Em um cálculo com muitas operações, só arredonde na última etapa. Se possível, deixe todos os dígitos na memória do computador até aquele momento.

Adição e subtração Na adição ou subtração, tenha certeza de que o número de casas decimais do resultado é igual ao *menor número de casas decimais* dos dados. Por exemplo, 0,10 g + 0,024 g = 0,12 g.

Multiplicação e divisão Na multiplicação ou divisão, tenha certeza de que o número de algarismos significativos do resultado é igual ao *menor número de algarismos significativos* dos dados. Por exemplo, $(8{,}62\ g)/(2{,}0\ cm^3) = 4{,}3\ g{\cdot}cm^3$.

Inteiros e números exatos Na multiplicação ou divisão por um inteiro ou um número exato, a incerteza do resultado é dada pelo valor medido. Alguns fatores de conversão de unidades são definidos exatamente, ainda que não sejam números inteiros. Por exemplo, 1 in. é definido como sendo *exatamente* 2,54 cm, e o 273,15 da conversão entre temperaturas

Celsius e Kelvin é exato. Assim, 100,000°C é igual a 373,150 K.

Logaritmos e exponenciais A mantissa de um logaritmo comum (os dígitos que seguem a vírgula decimal, veja o Apêndice 1D) tem o mesmo número de algarismos significativos que o número original. Assim, log 2,45 = 0,389. Um antilogaritmo comum de um número tem o mesmo número de algarismos significativos que a mantissa do número original. Assim, $10^{0,389} = 2,45$ e $10^{12,389} = 2,45 \times 10^{12}$. Não existe uma regra simples para obter o número correto de algarismos significativos quando são usados logaritmos naturais: um modo é converter os logaritmos naturais em logaritmos comuns e usar as regras já mencionadas.

1D EXPOENTES E LOGARITMOS

Para multiplicar números na notação científica, multiplique as partes decimais dos números e adicione as potências de 10:

$$(A \times 10^a) \times (B \times 10^b) = (A \times B) \times 10^{a+b}$$

Um exemplo é

$$(1,23 \times 10^2) \times (4,56 \times 10^3) = 1,23 \times 4,56 \times 10^{2+3}$$
$$= 5,61 \times 10^5$$

Essa regra também se aplica quando as potências de 10 são negativas:

$$(1,23 \times 10^{-2}) \times (4,56 \times 10^{-3}) = 1,23 \times 4,56 \times 10^{-2-3}$$
$$= 5,61 \times 10^{-5}$$

Os resultados desses cálculos são então ajustados para que um dígito preceda a vírgula decimal:

$$(4,56 \times 10^{-3}) \times (7,65 \times 10^6) = 34,88 \times 10^3$$
$$= 3,488 \times 10^4$$

Ao dividir dois números na notação científica, divida as partes decimais dos números e subtraia as potências de 10:

$$\frac{A \times 10^a}{B \times 10^b} = \frac{A}{B} \times 10^{a-b}$$

Um exemplo é

$$\frac{4,31 \times 10^5}{9,87 \times 10^{-8}} = \frac{4,31}{9,87} \times 10^{5-(-8)} = 0,437 \times 10^{13}$$
$$= 4,37 \times 10^{12}$$

Antes de adicionar ou subtrair números na notação científica, é preciso reescrever os números como números decimais multiplicados pela mesma potência de 10:

$$1,00 \times 10^3 + 2,00 \times 10^2 = 1,00 \times 10^3 + 0,200 \times 10^3$$
$$= 1,20 \times 10^3$$

Ao elevar um número na notação científica a uma determinada potência, eleve a parte decimal do número àquela potência e multiplique a potência de 10 pelo valor daquela potência:

$$(A \times 10^a)^b = A^b \times 10^{a \times b}$$

Por exemplo, $2,88 \times 10^4$ elevado à terceira potência é

$$(2,88 \times 10^4)^3 = 2,88^3 \times (10^4)^3 = 2,88^3 \times 10^{3 \times 4}$$
$$= 23,9 \times 10^{12} = 2,39 \times 10^{13}$$

Essa regra baseia-se em que

$$(10^4)^3 = 10^4 \times 10^4 \times 10^4 = 10^{4+4+4} = 10^{3 \times 4}$$

O **logaritmo comum** de um número x, log x, é a potência à qual 10 deve ser elevado para igualar x. Assim, o logaritmo de 100 é 2, escrito como log 100 = 2, porque $10^2 = 100$. O logaritmo de $1,5 \times 10^2$ é 2,18 porque

$$10^{2,18} = 10^{0,18+2} = 10^{0,18} \times 10^2 = 1,5 \times 10^2$$

O número à esquerda da vírgula decimal do logaritmo (o 2 em log $(1,5 \times 10^2) = 2,18$) é chamado de **característica** do logaritmo: é a potência de 10 no número original (a potência 2 em $1,5 \times 10^2$). A fração decimal (os números à direita da vírgula decimal, o 0,18 do exemplo) é chamada de **mantissa.** Ela é o logaritmo do número decimal escrito com um dígito diferente de zero à esquerda da vírgula decimal (o 1,5 do exemplo).

Distinguir a característica da mantissa é importante quando temos de decidir quantos algaritmos significativos reter em um cálculo que inclui logaritmos (como no cálculo do pH). Como a potência de 10 em um número decimal indica somente a posição da vírgula decimal e não afeta a determinação dos algaritmos significativos, a característica de um logaritmo não é incluída na contagem dos algaritmos significativos de um logaritmo (veja o Apêndice 1C). O número de algarismos significativos da mantissa é igual ao número de algarismos significativos do número decimal.

O **antilogaritmo comum** de um número x é o número que tem x como logaritmo comum. Na prática, antilogaritmo comum de x é simplesmente outro nome para 10^x; logo, o antilogaritmo comum de 2 é $10^2 = 100$ e o de 2,18 é

$$10^{2,18} = 10^{0,18+2} = 10^{0,18} \times 10^2 = 1,5 \times 10^2$$

O logaritmo de um número maior do que 1 é positivo e o logaritmo de um número menor do que 1 (porém maior do que 0) é negativo:

$$\text{Se } x > 1, \log x > 0$$
$$\text{Se } x = 1, \log x = 0$$
$$\text{Se } x < 1, \log x < 0$$

Os logaritmos não são definidos para 0 ou para números negativos.

O **logaritmo natural** de um número x, escrito ln x, é a potência à qual o número e = 2,718 deve ser elevado para igualar x. Assim, ln 10,0 = 2,303, significando que $e^{2,303} = 10,0$. O valor de e pode parecer uma escolha arbitrária, mas ele ocorre naturalmente em muitas expressões matemáticas e seu uso simplifica muitas fórmulas. Os logaritmos comuns e naturais são relacionados pela expressão

$$\ln x = \ln 10 \times \log x$$

Na prática, uma aproximação conveniente é

$$\ln x \approx 2{,}303 \times \log x$$

O **antilogaritmo natural** de x é normalmente chamado de **exponencial** de e, isto é, é o valor de e elevado à potência x. Assim, o antilogaritmo natural de 2,303 é $e^{2{,}303} = 10{,}0$.

As seguintes relações entre os logaritmos são úteis. Estão escritas aqui para os logaritmos comuns, mas também se aplicam aos logaritmos naturais.

Relação	Exemplo
$\log 10^x = x$	$\log 10^{-7} = -7$
$\ln e^x = x$	$\ln e^{-kt} = -kt$
$\log x + \log y = \log xy$	$\log[Ag^+] + \log[Cl^-] = \log[Ag^+][Cl^-]$
$\log x - \log y = \log(x/y)$	$\log A_0 - \log A = \log(A_0/A)$
$x \log y = \log y^x$	$2 \log[H^+] = \log([H^+]^2)$
$\log(1/x) = -\log x$	$\log(1/[H^+]) = -\log [H^+]$

Os logaritmos são úteis na resolução de expressões da forma

$$a^x = b$$

para o desconhecido x. (Esse tipo de cálculo pode aparecer no estudo da cinética química quando a ordem do reagente está sendo determinada.) Tomemos os logaritmos de ambos os lados

$$\log a^x = \log b$$

e, usando a relação dada na tabela acima, podemos escrever

$$x \log a = \log b$$

Portanto,

$$x = \frac{\log b}{\log a}$$

1E EQUAÇÕES E GRÁFICOS

Uma **equação do segundo grau** é uma equação da forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

As duas **raízes** da equação (as soluções) são dadas pela expressão

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

As raízes da equação também podem ser determinadas graficamente (usando um calculador gráfico, por exemplo) verificando quando o gráfico $y(x) = ax^2 + bx + c$ passa por $y = 0$ (Fig. 1). Quando uma equação do segundo grau aparece em um cálculo químico, só aceitamos as raízes que dão resultados fisicamente plausíveis. Por exemplo, se x é uma concentração, então, tem de ser um número positivo e podemos ignorar a raiz negativa.

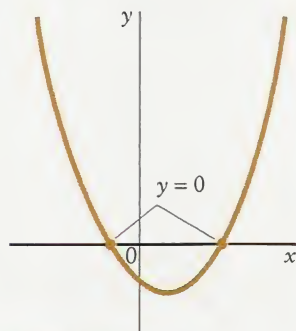



FIGURA 1 O gráfico de uma função da forma $y(x) = ax^2 + bx + c$ passa por $y = 0$ em dois pontos que são as duas raízes da equação do segundo grau $ax^2 + bx + c = 0$.

Pode acontecer que uma tabela de equilíbrio (ou algum outro tipo de cálculo) forneça uma equação cúbica:

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$$

É tedioso resolver as equações cúbicas exatamente; logo, é melhor usar programas matemáticos ou um computador gráfico, como o encontrado no *web site* deste livro, e identificar as posições em que o gráfico de $y(x)$ contra x passa por $y = 0$ (Fig. 2).

FIGURA 2 O gráfico de uma função da forma $y(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d$ passa por $y = 0$ em três pontos que são as três raízes da equação cúbica $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$.

Com freqüência, os dados experimentais podem ser analisados mais efetivamente através de um gráfico. Em muitos casos, o melhor procedimento é encontrar uma maneira de lançar o gráfico como uma linha reta. É mais fácil verificar se os dados caem mesmo em uma linha reta, porque pequenos desvios de uma curva são muito mais difíceis de reconhecer. Além disso, é muito fácil calcular a inclinação de uma reta, **extrapolar** (estender) uma linha reta além dos dados e **interpolar** entre pontos (isto é, encontrar um valor entre dois valores medidos).

A fórmula de um gráfico em linha reta de y (o eixo vertical) lançada contra x (o eixo horizontal) é

$$y = mx + b$$

Aqui b é o **intercepto** da linha com o eixo y (Fig. 3), isto é, o valor de y quando a linha corta o eixo vertical em $x = 0$. A **inclinação** do gráfico, isto é, seu gradiente, é m. A inclinação pode ser calculada pela escoha de dois pontos, x_1 e x_2 e seus valores correspondentes no eixo y, y_1 e y_2 e substituição dos valores na fórmula

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Como b é o intercepto e m a inclinação, a equação da linha reta é equivalente a

$$y = (\text{inclinação} \times x) + \text{intercepto}$$

FIGURA 3 Linha reta $y(x) = mx + b$. Sua interseção com o eixo vertical em $x = 0$ é b e a inclinação é m.

Muitas das equações que encontramos no texto podem ser rearranjadas, para dar uma linha reta quando colocadas em gráfico, como se vê na tabela a seguir.

Aplicação	y	= inclinação × x	+ intercepto
conversões na escala de temperatura	temp./°C	$= 1 \times T/\text{K}$	−273,15
	temp./°F	$= \frac{9}{5} \times$ temp./°C	+32
lei do gás ideal	P	$= nRT \times (1/V)$	
lei de velocidade de primeira ordem integrada	ln[A]	$= -k \times t$	$+\ln[\text{A}]_0$
lei de velocidade de segunda ordem integrada	1/[A]	$= k \times t$	$+1/[\text{A}]_0$
equação de Arrhenius	ln k	$= (-E_a/R) \times (1/T)$	+ln A

A inclinação da linha reta é a mesma em todos os pontos. Em uma curva, porém, a inlinação muda a cada ponto. A inclinação em um dado ponto é dada pela inclinação da tangente à curva naquele ponto. A tangente pode ser encontrada por uma série de aproximações, como se vê na Fig. 4. Podemos começar (aproximação 1) por desenhar um ponto na curva em cada lado do ponto de interesse (colocados em distâncias iguais no eixo x) e ligá-los por uma linha reta. Uma melhor aproximação (aproximação 2) é obtida ao movermos os dois pontos, pelo mesmo valor, na direção do ponto de interesse e desenharmos uma nova reta. A tangente exata é obtida quando os dois pontos virtualmente coincidem com o ponto de interesse. Nesse momento, a inclinação é igual à inclinação da curva no ponto de interesse. Essa técnica pode ser usada para determinar a velocidade de uma reação química em um dado instante.

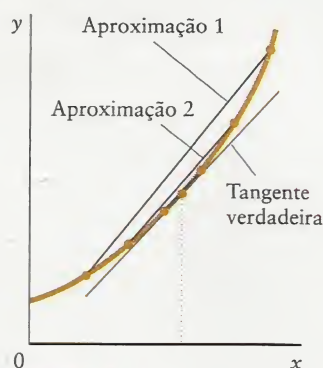



FIGURA 4 Aproximações sucessivas da tangente verdadeira são obtidas quando os dois pontos que definem a linha reta se aproximam e finalmente coincidem.

1F CÁLCULO AVANÇADO

O **cálculo diferencial** é a parte da matemática que trata das inclinações das curvas e das quantidades infinitesimais. Suponha que estamos estudando uma função $y(x)$. Como vimos no Apêndice 1E, a inclinação do gráfico em um dado ponto pode ser calculada obtendo-se a linha reta que liga dois pontos x e $x + \delta x$, em que δx é pequeno. A inclinação dessa linha é

$$\text{Inclinação} = \frac{y(x+\delta x) - y(x)}{\delta x}$$

No cálculo diferencial, a inclinação de uma curva é encontrada fazendo-se a separação dos pontos ficar infinitesimal. A **primeira derivada** de uma função y com respeito a x é, então, definida como

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\delta x \to 0} \frac{y(x+\delta x) - y(x)}{\delta x}$$

em que "lim" significa o limite do que segue o símbolo – neste caso, quando x se aproxima de zero. Por exemplo, se $y(x) = x^2$,

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\delta x \to 0} \frac{(x+\delta x)^2 - x^2}{\delta x}$$

$$= \lim_{\delta x \to 0} \frac{x^2 + 2x\delta x + (\delta x)^2 - x^2}{\delta x}$$

$$= \lim_{\delta x \to 0} \frac{2x\delta x + (\delta x)^2}{\delta x} = \lim_{\delta x \to 0} (2x + \delta x) = 2x$$

Portanto, a inclinação de um gráfico da função $y = x^2$ em qualquer ponto x é $2x$. O mesmo procedimento pode ser aplicado a outras funções. Na prática, entretanto, é usualmente mais conveniente consultar tabelas de primeiras derivadas que já foram obtidas. Uma seleção de funções comuns e suas primeiras derivadas é

Função, $y(x)$	Derivada, dy/dx
x^n	nx^{n-1}
$\ln x$	$1/x$
e^{ax}	ae^{ax}
sen ax	a cos ax
cos ax	$-a$ sen ax

A **segunda derivada** de uma função, representada por d^2y/dx^2, é definida do mesmo modo da primeira derivada, mas é aplicada no mesmo ponto da função obtida quando se toma a primeira derivada. Por exemplo, a segunda derivada de uma função x^2 é a primeira derivada da função $2x$, isto é, a constante 2. De forma semelhante, a segunda derivada de sen ax é $-a^2$ sen ax, como se pode ver na tabela de derivadas. A segunda derivada é uma indicação da curvatura da função. Quando d^2y/dx^2 é positivo, o gráfico tem forma de ∪. Quando é negativo, o gráfico tem a forma de ∩. Quanto maior for a magnitude de d^2y/dx^2, maior a curvatura do gráfico.

O **cálculo integral** permite a determinação da função original, dada sua primeira derivada. Assim, se sabemos que a primeira derivada é $2x$, então o cálculo integral permite deduzir que a função original é $y = x^2$. Formalmente, escrevemos

$$\int (2x)dx = x^2$$

Segue-se que as funções da coluna à esquerda da tabela precedente são as integrais das funções da coluna à direita. Mais formalmente, elas são as **integrais indefinidas** da função, em contraste com as integrais "definidas", descritas a seguir. Tabelas de integrais indefinidas podem ser consultadas para exemplos mais complexos, e programas matemáticos ou calculadores gráficos podem ser usados para avaliá-las.

Uma integral tem uma outra interpretação importante: a integral de uma função avaliada entre dois pontos é a

área sob o gráfico da função entre os dois pontos (Fig. 5). Por exemplo, a área sob a curva $y(x)$ = sen x entre $x = 0$ e $x = \pi$ é

$$\text{Área} = \int_0^{\pi} \text{sen}\, x\, dx = (-\cos x)|_0^{\pi}$$
$$= (-\cos \pi) - (-\cos 0) = 1 + 1 = 2$$

Uma integral com os limites definidos, como neste exemplo, é chamada de **integral definida**.

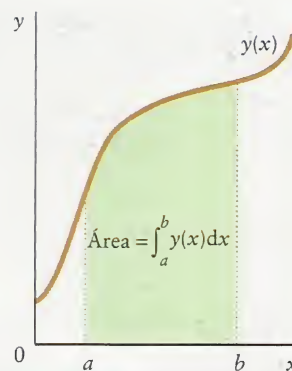



FIGURA 5 A integral definida da função $y(x)$ entre $x = a$ e $x = b$ é igual à área sob a curva, definida pela curva, o eixo x e as duas linhas verticais que passam em a e b.

Apêndice 2: Resultados Experimentais

2A RESULTADOS TERMODINÂMICOS EM 25°C

Substâncias Inorgânicas

Substância	Massa molar M (g·mol^{-1})	Entalpia de formação $\Delta H_f°$ (kj·mol^{-1})	Energia livre de formação $\Delta G_f°$ (kj·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia molar* $S_m°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})
Alumínio					
Al(s)	26,98	0	0	24,35	28,33
Al^{3+}(aq)	26,98	−524,7	−481,2	—	−321,7
Al_2O_3(s)	101,96	−1675,7	−1582,35	79,04	50,92
$Al(OH)_3$(s)	78,00	−1276	—	—	—
$AlCl_3$(s)	133,33	−704,2	−628,8	91,84	110,67
Antimônio					
Sb(s)	121,76	0	0	25,23	45,69
SbH_3(g)	124,78	+145,11	+147,75	41,05	232,78
$SbCl_3$(g)	228,11	−313,8	−301,2	76,69	337,80
$SbCl_5$(g)	299,01	−394,34	−334,29	121,13	401,94
Arsênio					
As(s), cinzento	74,92	0	0	24,64	35,1
As_2S_3(s)	246,05	−169,0	−168,6	116,3	163,6
AsO_4^{3-}(aq)	138,92	−888,14	−648,41	—	−162,8
Bário					
Ba(s)	137,33	0	0	28,07	62,8
Ba^{2+}(aq)	137,33	−537,64	−560,77	—	+9,6
BaO(s)	153,33	−553,5	−525,1	47,78	70,42
$BaCO_3$(s)	197,34	−1216,3	−1137,6	85,35	112,1
$BaCO_3$(aq)	197,34	−1214,78	−1088,59	—	−47,3
Boro					
B(s)	10,81	0	0	11,09	5,86
B_2O_3(s)	69,62	−1272,8	−1193,7	62,93	53,97
BF_3(g)	67,81	−1137,0	−1120,3	50,46	254,12
Bromo					
Br_2(l)	159,80	0	0	75,69	152,23
Br_2(g)	159,80	+30,91	+3,11	36,02	245,46
Br(g)	79,90	+111,88	+82,40	20,79	175,02
Br^-(aq)	79,90	−121,55	−103,96	—	+82,4
HBr(g)	80,91	−36,40	−53,45	29,14	198,70
Cálcio					
Ca(s)	40,08	0	0	25,31	41,42
Ca(g)	40,08	+178.2	+144,3	20,79	154,88
Ca^{2+}(aq)	40,08	−542.83	−553,58	—	−53,1
CaO(s)	56,08	−635,09	−604,03	42,80	39,75
$Ca(OH)_2$(s)	74,10	−986,09	−898,49	87,49	83,39

Substâncias Inorgânicas

Substância	Massa molar M (g·mol^{-1})	Entalpia de formação $\Delta H_f°$ (kj·mol^{-1})	Energia livre de formação $\Delta G_f°$ (kj·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia molar* $S_m°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})
$Ca(OH)_2$(aq)	74,10	−1002,82	−868,07	—	−74,5
$CaCO_3$(s), calcita	100,09	−1206,9	−1128,8	81,88	92,9
$CaCO_3$(s), aragonita	100,09	−1207,1	−1127,8	81,25	88,7
$CaCO_3$(aq)	100,09	−1219,97	−1081,39	—	−110,0
CaF_2(s)	78,08	−1219,6	−1167,3	67,03	68,87
CaF_2(aq)	78,08	−1208,09	−1111,15	—	−80,8
$CaCl_2$(s)	110,98	−795,8	−748,1	72,59	104,6
$CaCl_2$(aq)	110,98	−877,1	−816,0	—	59,8
$CaBr_2$(s)	199,88	−682,8	−663,6	72,59	130
CaC_2(s)	64,10	−59,8	−64,9	62,72	69,96
$CaSO_4$(s)	136,14	−1434,11	−1321,79	99,66	106,7
$CaSO_4$(aq)	136,14	−1452,10	−1298,10	—	−33,1
Carbono (para os compostos orgânicos, veja a próxima tabela)					
C(s), grafita	12,01	0	0	8,53	5,740
C(s), diamante	12,01	+1,895	+2,900	6,11	2,377
C(g)	12,01	+716,68	+671,26	20,84	158,10
CO(g)	28,01	−110,53	−137,17	29,14	197,67
CO_2(g)	44,01	−393,51	−394,36	37,11	213,74
CO_3^{2-}(aq)	60,01	−677,14	−527,81	—	−56,9
CCl_4(l)	153,81	−135,44	−65,21	131,75	216,40
CS_2(l)	76,15	+89,70	+65,27	75,7	151,34
HCN(g)	27,03	+135,1	+124,7	35,86	201,78
HCN(l)	27,03	+108,87	+124,97	70,63	112,84
HCN(aq)	27,03	+107,1	+119,7	—	124,7
Cério					
Ce(s)	140,12	0	0	26,94	72,0
Ce^{3+}(aq)	140,12	−696,2	−672,0	—	−205
Ce^{4+}(aq)	140,12	−537,2	−503,8	—	−301
Chumbo					
Pb(s)	207,2	0	0	26,44	64,81
Pb^{2+}(aq)	207,2	−1,7	−24,43	—	+10,5
PbO_2(s)	239,2	−277,4	−217,33	64,64	68,6
$PbSO_4$(s)	303,3	−919,94	−813,14	103,21	148,57
$PbBr_2$(S)	367,0	−278,7	−261,92	80,12	161,5
$PbBr_2$(aq)	367,0	−244,8	−232,34	—	175,3
Cloro					
Cl_2(g)	70,90	0	0	33,91	223,07
Cl(g)	35,45	121,68	105,68	21,84	165,20
Cl^-(aq)	35,45	−167,16	−131,23	—	+56,5
HCl(g)	36,46	−92,31	−95,30	29,12	186,91
HCl(aq)	36,46	−167,16	−131,23	—	56,5
Cobre					
Cu(s)	63,55	0	0	24,44	33,15
Cu^+(aq)	63,55	+71,67	+49,98	—	+40,6
Cu^{2+}(aq)	63,55	+64,77	+65,49	—	−99,6
Cu_2O(s)	143,10	−168,6	−146,0	63,64	93,14
CuO(s)	79,55	−157,3	−129,7	42,30	42,63
$CuSO_4$(s)	159,61	−771,36	−661,8	100,0	109
$CuSO_4·5H_2O$(s)	249,69	−2279,7	−1879,7	280	300,4

Substâncias Inorgânicas

Substância	Massa molar M (g·mol^{-1})	Entalpia de formação ΔH_f° (kj·mol^{-1})	Energia livre de formação ΔG_f° (kj·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia molar* S_m° (J·K^{-1}·mol^{-1})
Deutério					
D_2(g)	4,028	0	0	29,20	144,96
D_2O(g)	20,028	−249,20	−234,54	34,27	198,34
D_2O(l)	20,028	−294,60	−243,44	34,27	75,94
Enxofre					
S(s), rômbico	32,06	0	0	22,64	31,80
S(s), monoclínico	32,06	+0,33	+0,1	23,6	32,6
S^{2-}(aq)	32,06	+33,1	+85,8	—	−14,6
SO_2(g)	64,06	−296,83	−300,19	39,87	248,22
SO_3(g)	80,06	−395,72	−371,06	50,67	256,76
H_2SO_4(l)	98,08	−813,99	−690,00	138,9	156,90
SO_4^{2-}(aq)	96,06	−909,27	−744,53	—	+20,1
HSO_4(aq)	97,07	−887,34	−755,91	—	+131,8
H_2S(g)	34,08	−20,63	−33,56	34,23	205,79
H_2S(aq)	34,08	−39,7	−27,83	—	121
SF_6(g)	146,06	−1209	−1105,3	97,28	291,82
Estanho					
Sn(s), branco	118,71	0	0	26,99	51,55
Sn(s), cinza	118,71	−2,09	+0,13	25,77	44,14
SnO(s)	134,71	−285,8	−256,9	44,31	56,5
SnO_2(s)	150,71	−580,7	−519,6	52,59	52,3
Ferro					
Fe(s)	55,84	0	0	25,10	27,28
Fe^{2+}(aq)	55,84	−89,1	−78,90	—	−137,7
Fe^{3+}(aq)	55,84	−48,5	−4,7	—	−315,9
Fe_3O_4(s), magnetita	231,52	−1118,4	−1015,4	143,43	146,4
Fe_2O_3(s), hematita	159,68	−824,2	−742,2	103,85	87,40
FeS(s, α)	87,90	−100,0	−100,4	50,54	60,29
FeS(aq)	87,90	—	+6,9	—	—
FeS_2(s)	119,96	−178,2	−166,9	62,17	52,93
Flúor					
F_2(g)	38,00	0	0	31,30	202,78
F^-(aq)	19,00	−332,63	−278,79	—	−13,8
HF(g)	20,01	−271,1	−273,2	29,13	173,78
HF(aq)	20,01	−330,08	−296,82	—	88,7
Fósforo					
P(s), branco	30,97	0	0	23,84	41,09
P_4(g)	123,88	+58,91	+24,44	67,15	279,98
PH_3(g)	33,99	+5,4	+13,4	37,11	210,23
P_4O_{10}(s)	283,88	−2984,0	−2697,0	—	228,86
H_3PO_3(aq)	81,99	−964,8	—	—	—
H_3PO_4(l)	97,99	−1266,9	—	—	—
H_3PO_4(aq)	97,99	−1288,34	−1142,54	–	158,2
PCl_3(l)	137,32	−319,7	−272,3	—	217,18
PCl_3(g)	137,32	−287,0	−267,8	71,84	311,78
PCl_5(g)	208,22	−374,9	−305,0	112,8	364,6
PCl_5(s)	208,22	−443,5	—	—	—
Hidrogênio (veja também Deutério)					
H_2(g)	2,0158	0	0	28,82	130,68
H(g)	1,0079	+217,97	+203,25	20,78	114,71

Substâncias Inorgânicas

Substância	Massa molar M (g·mol^{-1})	Entalpia de formação ΔH_f° (kj·mol^{-1})	Energia livre de formação ΔG_f° (kj·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia molar* S_m° (J·K^{-1}·mol^{-1})
H^+(aq)	1,0079	0	0	0	0
H_2O(l)	18,02	−285,83	−237,13	75,29	69,91
H_2O(g)	18,02	−241,82	−228,57	33,58	188,83
H_2O_2(l)	34,02	−187,78	−120,35	89,1	109,6
H_2O_2(aq)	34,02	−191,17	−134,03	—	143,9
H_3O^+(aq)	19,02	−285,83	−237,13	75,29	+69,91
Iodo					
I_2(s)	253,80	0	0	54,44	116,14
I_2(g)	253,80	+62,44	+19,33	36,90	260,69
I^-(aq)	126,90	−55,19	−51,57	—	+111,3
HI(g)	127,91	+26,48	+1,70	29,16	206,59
Magnésio					
Mg(s)	24,31	0	0	24,89	32,68
Mg(g)	24,31	+147,70	+113,10	20,79	148,65
Mg^{2+}(aq)	24,31	−466,85	−454,8	—	−138,1
MgO(s)	40,31	−601,70	−569,43	37,15	26,94
$MgCO_3$(s)	84,32	−1095,8	−1012,1	75,52	65,7
$MgBr_2$(s)	184,11	−524,3	−503,8	—	117,2
Mercúrio					
Hg(l)	200,59	0	0	27,98	76,02
Hg(g)	200,59	+61,32	+31,82	20,79	174,96
HgO(s)	216,59	−90,83	−58,54	44,06	70,29
Hg_2Cl_2(s)	472,08	−265,22	−210,75	102	192,5
Nitrogênio					
N_2(g)	28,02	0	0	29,12	191,61
NO(g)	30,01	+90,25	+86,55	29,84	210,76
N_2O(g)	44,02	+82,05	+104,20	38,45	219,85
NO_2(9)	46,01	+33,18	+51,31	37,20	240,06
N_2O_4(g)	92,02	+9,16	+97,89	77,28	304,29
HNO_3(l)	63,02	−174,10	−80,71	109,87	155,60
HNO_3(aq)	63,02	−207,36	−111,25	—	146,4
NO_3^-(aq)	62,02	−205,0	−108,74	—	+146,4
NH_3(g)	17,03	−46,11	−16,45	35,06	192,45
NH_3(aq)	17,03	−80,29	−26,50	—	111,3
NH_4^+(aq)	18,04	−132,51	−79,31	—	+113,4
NH_2OH(s)	33,03	−114,2	—	—	—
HN_3(g)	43,04	+294,1	+328,1	98,87	238,97
N_2H_4(l)	32,05	+50,63	+149,34	139,3	121,21
NH_4NO_3(s)	80,05	−365,56	−183,87	84,1	151,08
NH_4Cl(s)	53,49	−314,43	−202,87	—	94,6
NH_4ClO_4(s)	117,49	−295,31	−88,75	—	186,2
Oxigênio					
O_2(g)	32,00	0	0	29,36	205,14
O_3(g)	48,00	+142,7	+163,2	39,29	238,93
OH^-(aq)	17,01	−229,99	−157,24	—	−10,75
Potássio					
K(s)	39,10	0	0	29,58	64,18
K(g)	39,10	+89,24	+60,59	20,79	160,34
K^+(aq)	39,10	−252,38	−283,27	—	+102,5
KOH(s)	56,11	−424,76	−379,08	64,9	78,9
KOH(aq)	56,11	−482,37	−440,50	—	91,6

Substâncias Inorgânicas

Substância	Massa molar M (g·mol^{-1})	Entalpia de formação ΔH_f^o (kj·mol^{-1})	Energia livre de formação ΔG_f^o (kj·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia molar* S_m^o (J·K^{-1}·mol^{-1})
KF(s)	58,10	−567,27	−537,75	49,04	66,57
KCl(s)	74,55	−436,75	−409,14	51,30	82,59
KBr(s)	119,00	−393,80	−380,66	52,30	95,90
KI(s)	166,00	−327,90	−324,89	52,93	106,32
$KClO_3$(s)	122,55	−397,73	−296,25	100,25	143,1
$KClO_4$(s)	138,55	−432,75	−303,09	112,38	151,0
K_2S(s)	110,26	−380,7	−364,0	—	105
K_2S(aq)	110,26	−471,5	−480,7	—	190,4
Prata					
Ag(s)	107,87	0	0	25,35	42,55
Ag^+(aq)	107,87	+105,58	+77,11	—	+72,68
Ag_2O(s)	231,74	−31,05	−11,20	65,86	121,3
AgBr(s)	187,77	−100,37	−96,90	52,38	107,1
AgBr(aq)	187,77	−15,98	−26,86	—	155,2
AgCl(s)	143,32	−127,07	−109,79	50,79	96,2
AgCl(aq)	143,32	−61,58	−54,12	—	129,3
AgI(s)	234,77	−61,84	−66,19	56,82	115,5
AgI(aq)	234,77	+50,38	+25,52	—	184,1
$AgNO_3$(s)	169,88	−124,39	−33,41	93,05	140,92
Silício					
Si(s)	28,09	0	0	20,00	18,83
SiO_2(s, α)	60,09	−910,94	−856,64	44,43	41,84
Sódio					
Na(s)	22,99	0	0	28,24	51,21
Na(g)	22,99	+107,32	+76,76	20,79	153,71
Na^+(aq)	22,99	−240,12	−261,91	—	+59,0
NaOH(s)	40,00	−425,61	−379,49	59,54	64,46
NaOH(aq)	40,00	−470,11	−419,15	—	48,1
NaCl(s)	58,44	−411,15	−384,14	50,50	72,13
NaBr(s)	102,89	−361,06	−348,98	51,38	86,82
NaI(s)	149,89	−287,78	−286,06	52,09	98,53
Zinco					
Zn(s)	65,41	0	0	25,40	41,63
Zn^{2+}(aq)	65,41	−153,89	−147,06	—	−112,1
ZnO(s)	81,41	−348,28	−318,30	40,25	43,64

* As entropias dos íons em solução são determinadas fazendo-se a entropia de H^+ na água igual a 0 e, então, definindo as entropias de todos os demais íons em relação a esse valor. Logo, uma entropia negativa significa que o valor é menor do que o de H^+ em água. Todas as entropias *absolutas* são positivas e nenhum sinal precisa ser dado. Todas as entropias dos íons são relativas à do H^+ e são listadas aqui com um sinal (+ ou −).

Compostos Orgânicos

Substância	Massa M (g·mol^{-1})molar	Entalpia de combustão ΔH_c^o (kJ·mol^{-1})	Entalpia de formação ΔH_f^o (kJ·mol^{-1})	Energia livre de molar ΔG_f^o (kJ·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia S_m^o (J·K^{-1}·mol^{-1})
Ácidos carboxílicos						
HCOOH(l), ácido fórmico	46,02	−255	−424,72	−361,35	99,04	128,95
CH_3COOH(l), ácido acético	60,05	−875	−484,5	−389,9	124,3	159,8
CH_3COOH(aq)	60,05	—	−485,76	−396,46	—	86,6
$(COOH)_2$(s), ácido oxálico	90,04	−254	−827,2	−697,9	117	120

Compostos Orgânicos

Substância	Massa M (g·mol^{-1})molar	Entalpia de combustão $\Delta H_c°$ (kJ·mol^{-1})	Entalpia de formação $\Delta H_f°$ (kJ·mol^{-1})	Energia livre de molar $\Delta G_f°$ (kJ·mol^{-1})	Capacidade calorífica molar $C_{P,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	Entropia $S_m°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})
$C_6H_5COOH(s)$, ácido benzóico	122,12	−3227	−385,1	−245,3	146,8	167,6
Açúcares						
$C_6H_{12}O_6(s)$, glicose	180,15	−2808	−1268	−910	—	212
$C_6H_{12}O_6(aq)$	180,15	—	—	−917	—	—
$C_6H_{12}O_6(s)$, frutose	180,15	−2810	−1266	—	—	—
$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$, sacarose	342,29	−5645	−2222	−1545	—	360
Álcoois e fenóis						
$CH_3OH(1)$, metanol	32,04	−726	−238,86	−166,27	81,6	126,8
$CH_3OH(g)$	32,04	−764	−200,66	−161,96	43,89	239,81
$C_2H_5OH(l)$, etanol	46,07	−1368	−277,69	−174,78	111,46	160,7
$C_2H_5OH(g)$	46,07	−1409	−235,10	−168,49	65,44	282,70
$C_6H_5OH(s)$, fenol	94,11	−3054	−164,6	−50,42	—	144,0
Aldeídos e cetonas						
$HCHO(g)$, metanal (formaldeído)	30,03	−571	−108,57	−102,53	35,40	218,77
$CH_3CHO(l)$, etanal (acetaldeído)	44,05	−1166	−192,30	−128,12	—	160,2
$CH_3CHO(g)$	44,05	−1192	−166,19	−128,86	57,3	250,3
$CH_3COCH_3(l)$, propanona (acetona)	58,08	−1790	−248,1	−155,4	124,7	200
Compostos de nitrogênio						
$CO(NH_2)_2(s)$, uréia	60,06	−632	−333,51	−197,33	93,14	104,60
$C_6H_5NH_2(l)$, anilina	93,13	−3393	+31,6	+149,1	—	191,3
$NH_2CH_2COOH(s)$, glicina	75,07	−969	−532,9	−373,4	99,2	103,51
$CH_3NH_2(g)$, metilamina	31,06	−1085	−22,97	+32,16	53,1	243,41
Hidrocarbonetos						
$CH_4(g)$, metano	16,04	−890	−74,81	−50,72	35,31	186,26
$C_2H_2(g)$, etino (acetileno)	26,04	−1300	+226,73	+209,20	43,93	200,94
$C_2H_4(g)$, eteno (etileno)	28,05	−1411	+52,26	+68,15	43,56	219,56
$C_2H_6(g)$, etano	30,07	−1560	−84,68	−32,82	52,63	229,60
$C_3H_6(g)$, propeno (propileno)	42,08	−2058	+20,42	+62,78	63,89	266,6
$C_3H_6(g)$, ciclo-propano	42,08	−2091	+53,30	+104,45	55,94	237,4
$C_3H_8(g)$, propano	44,09	−2220	−103,85	−23,49	73,5	270,2
$C_4H_{10}(g)$, butano	58,12	−2878	−126,15	−17,03	97,45	310,1
$C_5H_{12}(g)$, pentano	72,14	−3537	−146,44	−8,20	120,2	349
$C_6H_6(l)$, benzeno	78,11	−3268	+49,0	+124,3	136,1	173,3
$C_6H_6(g)$	78,11	−3302	+82,9	+129,72	81,67	269,31
$C_7H_8(l)$,tolueno	92,13	−3910	+12,0	+113,8	—	221,0
$C_7H_8(g)$	92,13	−3953	+50,0	+122,0	103,6	320,7
$C_6H_{12}(l)$, ciclo-hexano	84,15	−3920	−156,4	+26,7	156,5	204,4
$C_6H_{12}(g)$	84,15	−3953	—	—	—	—
$C_8H_{18}(l)$, octano	114,22	−5471	−249,9	+6,4	—	358

2B POTENCIAIS PADRÃO EM 25°C

Potenciais na Ordem Eletroquímica

Semi-reação de redução	$E°$ (V)
Fortemente oxidantes	
$H_4XeO_6 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow XeO_3 + 3\,H_2O$	+3,0
$F_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-$	+2,87
$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$S_2O_8^{\ 2-} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{\ 2-}$	+2,05
$Ag^{2+} + e^- \longrightarrow Ag^+$	+1,98
$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$	+1,81
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$	+1,78
$Au^+ + e^- \longrightarrow Au$	+1,69
$Pb^{4+} + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}$	+1,67
$2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,H_2O$	+1,63
$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$2\,HBrO + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Br_2 + 2\,H_2O$	+1,60
$MnO_4^{\ -} + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,51
$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$Au^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Au$	+1,40
$Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{\ 2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,33
$O_3 + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow O_2 + 2\,OH^-$	+1,24
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$	+1,23
$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$	+1,23
$ClO_4^{\ -} + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow ClO_3^{\ -} +$	+1,23
$Pt^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Pt$	+1,20
$Br_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-$	+1,09
$Pu^{4+} + e^- \longrightarrow Pu^{3+}$	+0,97
$NO_3^{\ -} + 4\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow NO + 2\,H_2O$	+0,96
$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Hg_2^{\ 2+}$	+0,92
$ClO^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow Cl^- + 2\,OH^-$	+0,89
$Hg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Hg$	+0,85
$NO_3^{\ -} + 2\,H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$	+0,80
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0,80
$Hg_2^{\ 2+} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg$	+0,79
$AgF + e^- \longrightarrow Ag + F^-$	+0,78
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$BrO^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow Br^- + 2\,OH^-$	+0,76
$MnO_4^{\ 2-} + 2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$	+0,60
$MnO_4^{\ -} + e^- \longrightarrow MnO_4^{\ 2-}$	+0,56
$I_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-$	+0,54
$I_3^{\ -} + 2\,e^- \longrightarrow 3\,I^-$	+0,53
$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	+0,52
$Ni(OH)_3 + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-$	+0,40
$ClO_4^{\ -} + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow ClO_3^{\ -} + 2\,OH^-$	+0,36
$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$	+0,34
$Hg_2Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg + 2\,Cl^-$	+0,27
$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	+0,22
$Bi^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Bi$	+0,20
$SO_4^{\ 2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,17

Semi-reação de redução	$E°$ (V)
$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	+0,15
$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$AgBr + e^- \longrightarrow Ag + Br^-$	+0,07
$NO_3^{\ -} + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow NO_2^{\ -} + 2\,OH^-$	+0,01
$Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+}$	0,00
$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$	0, por definição
$Fe^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Fe$	−0,04
$O_2 + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow HO_2^{\ -} + OH^-$	−0,08
$Pb^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Pb$	−0,13
$In^+ + e^- \longrightarrow In$	−0,14
$Sn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Sn$	−0,14
$AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$	−0,15
$Ni^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ni$	−0,23
$V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$	−0,26
$Co^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Co$	−0,28
$In^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow In$	−0,34
$Tl^+ + e^- \longrightarrow Tl$	−0,34
$PbSO_4 + 2\,e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{\ 2-}$	−0,36
$Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$	−0,37
$In^{2+} + e^- \longrightarrow In^+$	−0,40
$Cd^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cd$	−0,40
$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	−0,41
$Fe^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Fe$	−0,44
$In^{3+} + 2\,e^- \longrightarrow In^+$	−0,44
$S + 2\,e^- \longrightarrow S^{2-}$	−0,48
$In^{3+} + e^- \longrightarrow In^{2+}$	−0,49
$Ga^+ + e^- \longrightarrow Ga$	−0,53
$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^{\ -}$	−0,56
$U^{4+} + e^- \longrightarrow U^{3+}$	−0,61
$Se + 2\,e^- \longrightarrow Se^{2-}$	−0,67
$Cr^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Cr$	−0,74
$Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn$	−0,76
$Cd(OH)_2 + 2\,e^- \longrightarrow Cd + 2\,OH^-$	−0,81
$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-$	−0,83
$Te + 2\,e^- \longrightarrow Te^{2-}$	−0,84
$Cr^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cr$	−0,91
$Mn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mn$	−1,18
$V^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow V$	−1,19
$Ti^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ti$	−1,63
$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al$	−1,66
$U^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow U$	−1,79
$Be^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Be$	−1,85
$Mg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mg$	−2,36
$Ce^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Ce$	−2,48
$La^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow La$	−2,52
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	−2,71
$Ca^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ca$	−2,87
$Sr^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Sr$	−2,89
$Ba^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ba$	−2,91
$Ra^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ra$	−2,92

Potenciais na Ordem Eletroquímica

Semi-reação de redução	$E°$ (V)
$Cs^+ + e^- \longrightarrow Cs$	−2,92
$Rb^+ + e^- \longrightarrow Rb$	−2,93
$K^+ + e^- \longrightarrow K$	−2,93
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	−3,05
Fortemente redutores	
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0,80
$Ag^{2+} + e^- \longrightarrow Ag^+$	+1,98
$AgBr + e^- \longrightarrow Ag + Br^-$	+0,07
$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	+0,22
$AgF + e^- \longrightarrow Ag + F^-$	+0,78
$AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$	−0,15
$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al$	−1,66
$Au^+ + e^- \longrightarrow Au$	+1,69
$Au^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Au$	+1,40
$Ba^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ba$	−2,91
$Be^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Be$	−1,85
$Bi^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Bi$	+0,20
$Br_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-$	+1,09
$BrO^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow Br^- + 2\,OH^-$	+0,76
$Ca^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ca$	−2,87
$Cd^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cd$	−0,40
$Cd(OH)_2 + 2\,e^- \longrightarrow Cd + 2\,OH^-$	−0,81
$Ce^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Ce$	−2,48
$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-$	+1,36
$ClO^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow Cl^- + 2\,OH^-$	+0,89
$ClO_4^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,23
$ClO_4^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2\,OH^-$	+0,36
$Co^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Co$	−0,28
$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$	+1,81
$Cr^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cr$	−0,91
$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,33
$Cr^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Cr$	−0,74
$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	−0,41
$Cs^+ + e^- \longrightarrow Cs$	−2,92
$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	+0,52
$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$	+0,34
$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	+0,15
$F_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-$	+2,87
$Fe^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Fe$	−0,44
$Fe^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Fe$	−0,04
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$Ga^+ + e^- \longrightarrow Ga$	−0,53
$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$	0, por definição
$2\,HBrO + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Br_2 + 2\,H_2O$	+1,60
$2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,H_2O$	+1,63
$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-$	−0,83
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$	+1,78
$H_4XeO_6 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow XeO_3$	+3,0
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg$	+0,79
$Hg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Hg$	+0,85
$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92
$Hg_2Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg + 2\,Cl^-$	+0,27

Semi-reação de redução	$E°$ (V)
$I_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-$	+0,54
$I_3^- + 2\,e^- \longrightarrow 3\,I^-$	+0,53
$In^+ + e^- \longrightarrow In$	−0,14
$In^{2+} + e^- \longrightarrow In^+$	−0,40
$In^{3+} + e^- \longrightarrow In^{2+}$	−0,49
$In^{3+} + 2\,e^- \longrightarrow In^+$	−0,44
$In^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow In$	−0,34
$K^+ + e^- \longrightarrow K$	−2,93
$La^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow La$	−2,52
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	−3,05
$Mg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mg$	−2,36
$Mn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mn$	−1,18
$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$	+1,23
$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,51
$MnO_4^{2-} + 2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$	+0,60
$NO_3^- + 2\,H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$	+0,80
$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow NO + 2\,H_2O$	+0,96
$NO_3^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow NO_2^- + 2\,OH^-$	+0,01
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	−2,71
$Ni^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ni$	−0,23
$Ni(OH)_3 + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$	−0,56
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$	+1,23
$O_2 + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$	−0,08
$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-$	+0,40
$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$O_3 + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow O_2 + 2\,OH^-$	+1,24
$Pb^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Pb$	−0,13
$Pb^{4+} + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}$	+1,67
$PbSO_4 + 2\,e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0,36
$Pt^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Pt$	+1,20
$Pu^{4+} + e^- \longrightarrow Pu^{3+}$	+0,97
$Ra^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ra$	−2,92
$Rb^+ + e^- \longrightarrow Rb$	−2,93
$S + 2\,e^- \longrightarrow S^{2-}$	−0,48
$SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}$	+2,05
$Se + 2\,e^- \longrightarrow Se^{2-}$	−0,67
$Sn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Sn$	−0,14
$Sn^{4+} + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$Sr^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Sr$	−2,89
$Te + 2\,e^- \longrightarrow Te^{2-}$	−0,84
$Ti^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ti$	−1,63
$Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$	−0,37
$Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+}$	0,00
$Tl^+ + e^- \longrightarrow Tl$	−0,34
$U^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow U$	−1,79
$U^{4+} + e^- \longrightarrow U^{3+}$	−0,61
$V^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow V$	−1,19
$V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$	−0,26
$Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn$	−0,76

2C CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS DO ESTADO FUNDAMENTAL*

Z	Símbolo	Configuração	Z	Símbolo	Configuração
1	H	$1s^{1}$	29	Cu	[Ar]$3d^{10}4s^{1}$
2	He	$1s^{2}$	30	Zn	[Ar]$3d^{10}4s^{2}$
3	Li	[He]$2s^{1}$	31	Ga	[Ar]$3d^{10}4s^{2}4p^{1}$
4	Be	[He]$2s^{2}$	32	Ge	[Ar]$3d^{10}4s^{2}4p^{2}$
5	B	[He]$2s^{2}2p^{1}$	33	As	[Ar]$3d^{10}4s^{2}4p^{3}$
6	C	[He]$2s^{2}2p^{2}$	34	Se	[Ar]$3d^{10}4s^{2}4p^{4}$
7	N	[He]$2s^{2}2p^{3}$	35	Br	[Ar]$3d^{10}4s^{2}4p^{5}$
8	O	[He]$2s^{2}2p^{4}$	36	Kr	[Ar]$3d^{10}4s^{2}4p^{6}$
9	F	[He]$2s^{2}2p^{5}$	37	Rb	[Kr]$5s^{1}$
10	Ne	[He]$2s^{2}2p^{6}$	38	Sr	[Kr]$5s^{2}$
11	Na	[Ne]$3s^{1}$	39	Y	[Kr]$4d^{1}5s^{2}$
12	Mg	[Ne]$3s^{2}$	40	Zr	[Kr]$4d^{2}5s^{2}$
13	Al	[Ne]$3s^{2}3p^{1}$	41	Nb	[Kr]$4d^{4}5s^{1}$
14	Si	[Ne]$3s^{2}3p^{2}$	42	Mo	[Kr]$4d^{5}5s^{1}$
15	P	[Ne]$3s^{2}3p^{3}$	43	Tc	[Kr]$4d^{5}5s^{2}$
16	S	[Ne]$3s^{2}3p^{4}$	44	Ru	[Kr]$4d^{7}5s^{1}$
17	Cl	[Ne]$3s^{2}3p^{5}$	45	Rh	[Kr]$4d^{8}5s^{1}$
18	Ar	[Ne]$3s^{2}3p^{6}$	46	Pd	[Kr]$4d^{10}$
19	K	[Ar]$4s^{1}$	47	Ag	[Kr]$4d^{10}5s^{1}$
20	Ca	[Ar]$4s^{2}$	48	Cd	[Kr]$4d^{10}5s^{2}$
21	Sc	[Ar]$3d^{1}4s^{2}$	49	In	[Kr]$4d^{10}5s^{2}5p^{1}$
22	Ti	[Ar]$3d^{2}4s^{2}$	50	Sn	[Kr]$4d^{10}5s^{2}5p^{2}$
23	V	[Ar]$3d^{3}4s^{2}$	51	Sb	[Kr]$4d^{10}5s^{2}5p^{3}$
24	Cr	[Ar]$3d^{5}4s^{1}$	52	Te	[Kr]$4d^{10}5s^{2}5p^{4}$
25	Mn	[Ar]$3d^{5}4s^{2}$	53	I	[Kr]$4d^{10}5s^{2}5p^{5}$
26	Fe	[Ar]$3d^{6}4s^{2}$	54	Xe	[Kr]$4d^{10}5s^{2}5p^{6}$
27	Co	[Ar]$3d^{7}4s^{2}$	55	Cs	[Xe]$6s^{1}$
28	Ni	[Ar]$3d^{8}4s^{2}$	56	Ba	[Xe]$6s^{2}$
57	La	[Xe]$5d^{1}6s^{2}$	85	At	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{5}$
58	Ce	[Xe]$4f^{1}5d^{1}6s^{2}$	86	Rn	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{6}$
59	Pr	[Xe]$4f^{3}6s^{2}$	87	Fr	[Rn]$7s^{1}$
60	Nd	[Xe]$4f^{4}6s^{2}$	88	Ra	[Rn]$7s^{2}$
61	Pm	[Xe]$4f^{5}6s^{2}$	89	Ac	[Rn]$6d^{1}7s^{2}$
62	Sm	[Xe]$4f^{6}6s^{2}$	90	Th	[Rn]$6d^{2}7s^{2}$
63	Eu	[Xe]$4f^{7}6s^{2}$	91	Pa	[Rn]$5f^{2}6d^{1}7s^{2}$
64	Gd	[Xe]$4f^{7}5d^{1}6s^{2}$	92	U	[Rn]$5f^{3}6d^{1}7s^{2}$
65	Tb	[Xe]$4f^{9}6s^{2}$	93	Np	[Rn]$5f^{4}6d^{1}7s^{2}$
66	Dy	[Xe]$4f^{10}6s^{2}$	94	Pu	[Rn]$5f^{6}7s^{2}$
67	Ho	[Xe]$4f^{11}6s^{2}$	95	Am	[Rn]$5f^{7}7s^{2}$
68	Er	[Xe]$4f^{12}6s^{2}$	96	Cm	[Rn]$5f^{7}6d^{1}7s^{2}$
69	Tm	[Xe]$4f^{13}6s^{2}$	97	Bk	[Rn]$5f^{9}7s^{2}$
70	Yb	[Xe]$4f^{14}6s^{2}$	98	Cf	[Rn]$5f^{10}7s^{2}$
71	Lu	[Xe]$4f^{14}5d^{1}6s^{2}$	99	Es	[Rn]$5f^{11}7s^{2}$
72	Hf	[Xe]$4f^{14}5d^{2}6s^{2}$	100	Fm	[Rn]$5f^{12}7s^{2}$
73	Ta	[Xe]$4f^{14}5d^{3}6s^{2}$	101	Md	[Rn]$5f^{13}7s^{2}$
74	W	[Xe]$4f^{14}5d^{4}6s^{2}$	102	No	[Rn]$5f^{14}7s^{2}$
75	Re	[Xe]$4f^{14}5d^{5}6s^{2}$	103	Lr	[Rn]$5f^{14}6d^{1}7s^{2}$
76	Os	[Xe]$4f^{14}5d^{6}6s^{2}$	104	Rf	[Rn]$5f^{14}6d^{2}7s^{2}$(?)
77	Ir	[Xe]$4f^{14}5d^{7}6s^{2}$	105	Db	[Rn]$5f^{14}6d^{3}7s^{2}$(?)
78	Pt	[Xe]$4f^{14}5d^{9}6s^{1}$	106	Sg	[Rn]$5f^{14}6d^{4}7s^{2}$(?)
79	Au	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^{1}$	107	Bh	[Rn]$5f^{14}6d^{5}7s^{2}$(?)
80	Hg	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^{2}$	108	Hs	[Rn]$5f^{14}6d^{6}7s^{2}$(?)
81	Tl	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{1}$	109	Mt	[Rn]$5f^{14}6d^{7}7s^{2}$(?)
82	Pb	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$	110	Ds	[Rn]$5f^{14}6d^{8}7s^{2}$(?)
83	Bi	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{3}$			
84	Po	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{4}$			

* As configurações eletrônicas seguidas por um ponto de interrogação são especulações.

2D OS ELEMENTOS

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
actínio (do grego *aktis*, raio)	Ac	89	(227)	s, m	10,07	1230
alumínio (de alúmen, sais da forma $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)	Al	13	26,98	s, m	2,70	660
amerício (as Américas)	Am	95	(243)	s, m	13,67	990
antimônio (provavelmente uma corruptela de uma antiga palavra árabe; latim *stibium*,)	Sb	51	121,76	s, md	6,69	631
argônio (do grego *argos*, inativo)	Ar	18	39,95	g, nm	1,66‡	–189
arsênio (do grego *arsenikos*, macho)	As	33	74,92	s, md	5,78	613S
astatínio (do grego *astatos*, instável)	At	85	(210)	s, nm	—	300
bário (do grego *barys*, pesado)	Ba	56	137,33	s, m	3,59	710
berílio (do mineral berilo, $Be_3Al_2SiO_{18}$)	Be	4	9,01	s, m	1,85	1285
berquélio (Berkeley, Califórnia, E.U.A.)	Bk	97	(247)	s, m	14,79	986
bismuto (do alemão *weisse Masse* massa branca)	Bi	83	208,98	s, m	8,90	271
bóhrio (Niels Bohr)	Bh	107	(264)	—	—	—
boro (do árabe *buraq*, bórax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; *bor*(ax) + (carbon)*o*	B	5	10,81	s, md	2,47	2300
bromo (do grego *bromos*, odor ruim)	Br	35	79,90	1, nm	3,12	–7
cádmio (do grego *Cadmus*, fundador de Tebas)	Cd	48	112,41	s, m	8,65	321
cálcio (do latim *calx*, cal)	Ca	20	40,08	s, m	1,53	840
califórnio (Califórnia, E.U.A.)	Cf	98	(251)	s, m	—	—
carbono (do latim *carbo*, carvão)	C	6	12,01	s, nm	2,27	3700S
cério (o asteróide Ceres, descoberto dois dias antes)	Ce	58	140,12	s, m	6,71	800
césio (do latim *caesius*, céu azul)	Cs	55	132,91	s, m	1,87	28
chumbo (do latim *plumbum*, chumbo)	Pb	82	207,2	s, m	11,34	328

Ponto de ebulição (°C)	Energias de ionização (kJ·mol^{-1})	Afinidade eletrônica (kJ·mol^{-1})	Eletronegatividade	Estados de oxidação principais	Raio atômico (pm)	Raio iônico[‖] (pm)
3200	499, 1170, 1900	—	1,1	+3	188	118(3+)
2467	577, 1817, 2744	+43	1,6	+3	143	57(3+)
2600	578	—	1,3	+3	173	107(3+)
1750	834, 1794, 2443	+103	2,1	−3, +3, +5	182	89(3+)
−186	1520	<0	—	0	174	—
—	947, 1798	+78	2,2	−3, +3, +5	125	222(3−)
350	1037, 1600	+270	2,0	−1	—	227(1−)
1640	502, 965	+14	0,89	+2	217	143(2+)
2470	900, 1757	<0	1,6	+2	113	34(2+)
—	601	—	1,3	+3	—	87(4+)
1650	703, 1610, 2466	+91	2,0	+3, +5	155	96(3+)
—	660	—	—	+5	128[#]	83(5+)[#]
3931	799, 2427, 3660	+27	2,0	+3	83	23(3+)
59	1140, 2104	+325	3,0	−1, +1, +3, +4, +5, +7	114	196(1−)
765	868, 1631	<0	1,7	+2	149	103(2+)
1490	590, 1145, 4910	+2	1,3	+2	197	106(2+)
—	608	—	1,3	+3	169	117(2+)
—	1090, 2352, 4620	+122	2,6	−4, −1, +2, +4	77	260(4−)
3000	527, 1047, 1949	<50	1,1	+3, +4	183	107(3+)
678	376, 2420	+46	0,79	+1	265	165(1+)
1760	716, 1450	+35	2,3	+2, +4	175	132(2+)

(*continua*)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
cloro (do grego *chloros*, verde amarelado)	Cl	17	35,45	g, nm	1,66‡	–101
cobalto (do alemão *Kobold*, espírito mau, do grego *kobalos*, gnomo)	Co	27	58,93	s, m	8,80	1494
cobre (do latim *cuprum*, de Chipre)	Cu	29	63,55	s, m	8,93	1083
crômio (do grego *chroma*, cor)	Cr	24	52,00	s, m	7,19	1860
cúrio (Marie Curie)	Cm	96	(247)	s, m	13,30	1340
darmstádtio (cidade da Alemanha)	Ds	110	—	—	—	—
disprósio (do grego *dysprositos*, difícil de alcançar)	Dy	66	162,50	s, m	8,53	1410
dúbnio (Dubna)	Db	105	(262)	s, m	29	—
einstêinio (Albert Einstein)	Es	99	(252)	s, m	—	—
enxofre (do sânscrito *sulvere*)	S	16	32,06	s, nm	2,09	115
érbio (Ytterby, cidade da Suécia)	Er	68	167,26	s, m	9,04	1520
escândio (do latim *Scandia*, Escandinávia)	Sc	21	44,96	s, m	2,99	1540
estanho (do latim *stannun*)	Sn	50	118,71	s, m	7,29	232
estrôncio (Stroncian, Escócia)	Sr	38	87,62	s, m	2,58	770
európio (Europa)	Eu	63	151,96	s, m	5,25	820
férmio (Enrico Fermi, físico italiano)	Fm	100	(257)	s, m	—	—
flúor (do latim *fluere*, fluir)	F	9	19,00	g, nm	1,51‡	–220
fósforo (do grego *phosphoros*, portador da luz)	P	15	30,97	s, nm	1,82	44
frâncio (França)	Fr	87	(223)	s, m	—	27
gadolínio (Johann Gadolin, químico finlandês)	Gd	64	157,25	s, m	7,87	1310
gálio (do latim *Gallia*, França, também um jogo de palavras com o nome do descobridor Le Coq)	Ga	31	69,72	s, m	5,91	30
germânio (do latim *Germania*, Alemanha)	Ge	32	72,64	s, md	5,32	937
háfnio (do latim *Hafnia*, Copenhagen, Dinamarca)	Hf	72	178,49	s, m	13,28	2230
hássio (Hesse, um estado alemão)	Hs	108	(277)	—	—	—
hélio (do grego *helios*, o sol)	He	2	4,00	g, nm	0,12‡	—

Ponto de ebulição (°C)	Energias de ionização ($kJ\cdot mol^{-1}$)	Afinidade eletrônica ($kJ\cdot mol^{-1}$)	Eletronegatividade	Estados de oxidação principais	Raio atômico (pm)	Raio iônico[||] (pm)
−34	1255, 2297	+349	3,2	−1, +1, +3, +4, +5, +6, +7	99	181(1−)
2900	760, 1646, 3232	+64	1,9	+3, +6	125	64(3+)
2567	785, 1958, 3554	+118	1,9	+1, +2	128	72(2+)
2600	653, 1592, 2987	+64	1,7	+2, +3	125	84(2+)
—	581	—	1,3	+3	174	99(3+)
—	—	—	—	—	—	—
2600	572, 1126, 2200	—	1,2	+3	177	91(3+)
—	640	—	—	+5	139[#]	68(5+)[#]
—	619	<50	1,3	+3	203	98(3+)
445	1000, 2251	+200, −532	2,6	−2, +4, +6	104	184(2−)
2600	589, 1151, 2194	<50	1,2	+3	176	89(3+)
2800	631, 1235	+18	1,4	+3	161	83(3+)
2720	707, 1412	+116	2,0	+2, +4	141	93(2+)
1380	548, 1064	+5	0,95	+2	215	127(2+)
1450	547, 1085, 2404	<50	—	+3	204	98(3+)
—	627	—	1,3	+3	—	91(3+)
−188	1680, 3374	+328	4,0	−1	71	133(1−)
280	1011, 1903, 2912	+72	2,2	−3, +3, +5	115	212(3−)
677	400	+44	0,7	+1	270	180(1+)
3000	592, 1167, 1990	<50	1,2	+2, +3	180	97(3+)
2403	577, 1979, 2963	+29	1,6	+1, +3	122	62(3+)
2830	784, 1557, 3302	+116	2,0	+2, +4	123	90(2+)
5300	642, 1440, 2250	0	1,3	+4	156	84(3+)
—	750	—	—	+3	126[#]	80(4+)[#]
−269	2370, 5250	<0	—	0	128	—

(*continua*)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
hidrogênio (do grego *hydros* + *genes*, gerador de água)	H	1	1,0079	g, nm	0,070‡	–259
hólmio (do latim *Holmia*,Stockholm, Suécia)	Ho	67	164,93	s, m	8,80	1470
índio (da linha índigo brilhante do seu espectro)	In	49	114,82	s, m	7,29	156
iodo (do grego *ioēides,* violeta)	I	53	126,90	s, nm	4,95	114
irídio (do grego e do latim *iris*, arco-íris)	Ir	77	192,22	s, m	22,56	2447
itérbio (Ytterby, uma cidade na Suécia)	Yb	70	173,04	s, m	6,97	824
ítrio (Ytterby, uma cidade na Suécia)	Y	39	88,91	s, m	4,48	1510
ferro (do latim *ferrum*, ferro)	Fe	26	55,84	s, m	7,87	1540
kriptônio (do grego *kryptos*, escondido)	Kr	36	83,80	g, nm	3,00‡	–157
lantânio (do grego *lanthanein*, ficar escondido)	La	57	138,91	s, m	6,17	920
laurêncio (Ernest Lawrence, físico americano)	Lr	103	(262)	s, m	—	—
lítio (do grego *lithos*, pedra)	Li	3	6,94	s, m	0,53	181
lutécio (*Lutetia*, nome antigo de Paris, França)	Lu	71	174,97	s, m	9,84	1700
magnésio (Magnésia, um distrito na Tessália, Grécia)	Mg	12	24,31	s, m	1,74	650
manganês (do grego e do latim *magnes*, ímã)	Mn	25	54,94	s, m	7,47	1250
meitnênio (Lise Meitner)	Mt	109	(268)	—	—	—
mendelévio (Dimitri Mendeleev)	Md	101	(258)	—	—	—
mercúrio (o planeta Mercúrio, do latim *hydrargyrum*, prata líquida)	Hg	80	200,59	1, m	13,55	–39
molibdênio (do grego *molybdos*, chumbo)	Mo	42	95,94	S, m	10,22	2620
neodímio (do grego *neos* + *didymos*, novos gêmeos)	Nd	60	144,24	s, m	7,00	1024
neônio (do *grego*, novo)	Ne	10	20,18	g, nm	1,44‡	–249
netúnio (o planeta Netuno)	Np	93	(237)	s, m	20,45	640
niôbio (Niobe, filha de Tântalo, veja tântalo)	Nb	41	92,91	s, m	8,57	2425

Ponto de ebulição (°C)	Energias de ionização (kJ·mol⁻¹)	Afinidade eletrônica (kJ·mol⁻¹)	Eletronegatividade	Estados de oxidação principais	Raio atômico (pm)	Raio iônico[‖] (pm)
−253	1310	+73	2,2	−1, +1	78	154(1−)
2300	581, 1139	<50	1,2	+3	177	89(3+)
2080	556, 1821	+29	1,8	+1, +3	163	92(3+)
184	1008, 1846	+295	2,7	−1, +1, +3, +5, +7	133	196(1−)
4550	880	+151	2,2	+3, +4	136	75(3+)
1500	603, 1176	<50	—	+3	194	86(3+)
3300	616, 1181	+30	1,2	+3	181	106(3+)
2760	759, 1561, 2957	+16	1,8	+2, +3	124	82(2+)
−153	1350, 2350	<0	—	+2	189	169(1+)
3450	538, 1067, 1850	+50	1,1	+3	188	122(3+)
—	—	—	1,3	+3	—	88(3+)
1347	519, 7298	+60	1,0	+1	152	78(1+)
3400	524, 1340, 2022	<50	1,3	+3	173	85(3+)
1100	736, 1451	<0	1,3	+2	160	79(2+)
2120	717, 1509	<0	1,6	+2, +3, +4, +7	137	91(2+)
—	840	—	—	+2	—	83(2+)
—	635	—	1,3	+3	—	90(3+)
357	1007, 1810	−18	2,0	+1, +2	160	112(2+)
4830	685, 1558, 2621	+72	2,2	+4, +5, +6	136	92(2+)
3100	530, 1035	<0	1,1	+3	182	104(3+)
−246	2080, 3952	0	—	0	—	—
—	597	—	1,4	+5	150	88(5+)
5000	664, 1382	+86	1,6	+5	143	69(5+)

(*continua*)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
níquel (do alemão Nickel, o demônio, Satan)	Ni	28	58,69	s, m	8,91	1455
nitrogênio (do grego *nitron* + *genes*, gerador de soda)	N	7	14,01	g, nm	1,04‡	–210
nobélio (Alfred Nobel, fundador dos prêmios Nobel)	No	102	(259)	s, m	—	—
ósmio (do grego *osme*, um odor)	Os	76	190,23	s, m	22,58	3030
ouro (do latim *aurum*, ouro)	Au	79	196,97	s, m	19,28	1064
oxigênio (do grego *oxys* + *genes*)	O	8	16,00	g, nm	1,14	–218
paládio (o asteróide Pallas, descoberto mais ou menos na mesma época)	Pd	46	106,42	s, m	12,00	1554
platina (do espanhol *plata*, prata)	Pt	78	195,08	s, m	21,45	1772
plutônio (o planeta Plutão)	Pu	94	(244)	s, m	19,81	640
polônio (Polônia)	Po	84	(209)	s, md	9,40	254
potássio (do holandês pot-asschen, cinzas do pote, do latim *kalium* e do árabe *qali*, álcali)	K	19	39,10	s, m	0,86	64
praseodímio (do grego *prasios* + *didymus*, gêmeos verdes)	Pr	59	140,91	s, m	6,78	935
prata (do latim *argentum*, do espanhol *plata*)	Ag	47	107,87	s, m	10,50	962
prométio (de Prometeu, o semideus grego)	Pm	61	(145)	s, m	7,22	1168
protactínio (do grego *protos* + *aktis*, primeiro raio)	Pa	91	231,04	s, m	15,37	1200
rádio (do latim *radius*, raio)	Ra	88	(226)	s, m	5,00	700
radônio (de rádio)	Rn	86	(222)	g, nm	4,40‡	–71
rênio (do latim *Rhenus*, Reno)	Re	75	186,21	s, m	21,02	3180
ródio (do grego *rhodon*, rosa; suas soluções em água são freqüentemente cor-de-rosa)	Rh	45	102,90	s, m	12,42	1963
rubídio (do latim *rubidus*, vermelho escuro, "corado")	Rb	37	85,47	s, m	1,53	39
rutênio (do latim *Ruthenia* (Rússia))	Ru	44	101,07	s, m	12,36	2310
rutherfórdio (Ernest Rutherford)	Rf	104	(261)	—	—	—
samário (de samarsquita, um mineral)	Sm	62	150,36	s, m	7,54	1060

Ponto de ebulição (°C)	Energias de ionização ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Afinidade eletrônica ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Eletronegatividade	Estados de oxidação principais	Raio atômico (pm)	Raio iônico[‖] (pm)
2150	737, 1753	+156	1,9	+2, +3	125	78(2+)
−196	1400, 2856	−7	3,0	−3, +3, +5	71	171(3−)
—	642	—	1,3	+2	—	113(2+)
5000	840	+106	2,2	+3, +4	135	81(3+)
2807	890, 1980	+223	2,5	+1, +3	144	91(3+)
−183	1310, 3388	+141, −844	3,4	−2	66	132(2−)
3000	805, 1875	+54	2,2	+2, +4	138	86(2+)
3720	870, 1791	+205	2,3	+2, +4	138	85(2+)
3200	585	—	1,3	+3, +4	151	108(3+)
960	812	+174	2,0	+2, +4	167	65(4+)
774	418, 3051	+48	0,82	+1	227	133(1+)
3000	523, 1018	<50	1,1	+3	183	106(3+)
2212	731, 2073	+126	1,9	+1	144	113(1+)
3300	536, 1052	<50	—	+3	181	106(3+)
4000	568	—	1,5	+5	161	89(5+)
1500	509, 979	—	0,9	+2	223	152(2+)
−62	1036, 1930	<0	—	+2	—	—
5600	760, 1260	+14	1,9	+4, +7	137	72(4+)
3700	720, 1744	+110	2,3	+3	134	75(3+)
688	402, 2632	+47	0,82	+1	250	149(1+)
4100	711, 1617	+101	2,2	+2, +3, +4	134	77(3+)
—	490	—	—	+4	150[#]	67(4+)[#]
1600	543, 1068	<50	1,2	+3	180	100(3+)

(*continua*)

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Ponto de fusão (°C)
seabórgio (Glenn Seaborg)	Sg	106	(266)	—	—	—
selênio (do grego *sēlenē*, a lua)	Se	34	78,96	s, nm	4,79	220
silício (do latim silex, pederneira)	Si	14	28,09	s, md	2,33	1410
sódio (do inglês soda, do latim *natrium*)	Na	11	22,99	s, m	0,97	98
tântalo (Tântalo, figura mitológica grega)	Ta	73	180,95	s, m	16,65	3000
tálio (do grego thallos, um broto verde)	Tl	81	204,38	s, m	11,87	304
tecnécio (do grego *technētos*, artificial)	Tc	43	(98)	s, m	11,50	2200
telúrio (do latim *tellus*, terra)	Te	52	127,60	s, md	6,25	450
térbio (Ytterby, uma cidade na Suécia)	Tb	65	158,93	s, m	8,27	1360
titânio (Titãs, figuras mitológicas gregas, filhos da Terra)	Ti	22	47,87	s, m	4,55	1660
tório (Thor, deus nórdico do trovão, clima e colheita)	Th	90	232,04	s, m	11,73	1700
túlio (*Thule*, nome antigo da Escandiávia)	Tm	69	168,93	s, m	9,33	1550
tungstênio (do sueco *tung* + *sten*, pedra pesada, de wolframita)	W	74	183,84	s, m	19,30	3387
urânio (o planeta Urano)	U	92	238,03	s, m	18,95	1135
vanádio (Vanadis, figura mitológica escandinava)	V	23	50,94	s, m	6,11	1920
xenônio (do grego *xenos*, estrangeiro)	Xe	54	131,29	g, nm	3,56‡	–112
zinco (do anglo-saxão *zinc*)	Zn	30	65,41	s, m	7,14	420
zircônio (do árabe *zargun*, cor de ouro)	Zr	40	91,22	s, m	6,51	1850

Ponto de ebulição (°C)	Energias de ionização ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Afinidade eletrônica ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Eletronegatividade	Estados de oxidação principais	Raio atômico (pm)	Raio iônico[‖] (pm)
—	730	—	—	+6	132[#]	86(5+)[#]
685	941, 2044	+195	2,6	−2, +4, +6	215	191(2−)
2620	786, 1577	+134	1,9	+4	117	26(4+)
883	494, 4562	+53	0,93	+1	154	98(1+)
5400	761	+14	1,5	+5	143	72(3+)
1457	590, 1971	+19	2,0	+1, +3	170	105(3+)
4600	702, 1472	+96	1,9	+4, +7	136	72(4+)
990	870, 1775	+190	2,1	−2, +4	143	211(2−)
2500	565, 1112	<50	—	+3	178	97(3+)
3300	658, 1310	+7,6	1,5	+4	145	69(4+)
4500	587, 1110	—	1,3	+4	180	99(4+)
2000	597, 1163	<50	1,2	+3	175	94(3+)
5420	770	+79	2,4	+5, +6	137	62(6+)
4000	584, 1420	—	1,4	+6	154	80(6+)
3400	650, 1414	+51	1,6	+4, +5	132	61(4+)
−108	1170, 2046	<0	2,6	+2, +4, +6	218	190(1+)
907	906, 1733	+9	1,6	+2	133	83(2+)
4400	660, 1267	+41	1,3	+4	160	87(4+)

* Os parênteses nas massas molares indicam o isótopo mais estável de um elemento radioativo.
† O estado normal é o estado do elemento na temperatura e pressão normais (20°C e 1 atm).
s significa sólido; l, líquido; g, gás; m, metal; nm, ametal; e md, metalóide.
‡ A densidade dada é para o líquido.
§ O sólido sublima.
‖ Carga entre parênteses.
Raios atômicos e iônicos são estimativas.

2E OS 23 PRINCIPAIS PRODUTOS QUÍMICOS NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DOS ESTADOS UNIDOS EM 2002

Os dados referentes à produção são compilados anualmente pela Sociedade Americana de Química e publicados em *Chemical and Engineering News*. Esta tabela está baseada nas informações sobre a produção de 2002, publicada na edição de 7 de julho de 2003. Água, cloreto de sódio e aço não são usualmente compilados e ultrapassariam todos os demais se aqui estivessem. O hidrogênio é muito usado, mas quase sempre assim que é fabricado e no local em que é produzido. Os valores de 2001 estão entre parênteses`.

Classificação	Nome	Produção anual (10^9 kg)	Comentário sobre a fonte
1	ácido sulfúrico	36,6 (40,1)	processo de contato
2	eteno (etileno)	23,6 (25,3)	craqueamento térmico do petróleo
3	polietileno	16,2 (13,4)	polimerização do etileno
4	propeno (propileno)	14,4 (13,2)	craqueamento térmico do petróleo
5	amônia	13,2 (19,0)	processo Haber
6	hidrogenofosfato de amônio	10,8 (15,6)	processamento de rochas de fosfato
7	ácido fosfórico	10,1 (13,8)	de rochas de fosfato
8	cloro	11,4 (13,3)	eletrólise
9	dicloro-etano (dicloreto de etileno)	9,3 (10,4)	cloração do eteno
10	hidróxido de sódio	9,0 (10,4)	petróleo
11	propileno	7,7 (7,0)	polimerização do propileno
12	benzeno	7,2	petróleo
13	ácido nítrico	6,8 (9,0)	processo Ostwald
14	cloreto de polivinila e copolímeros	6,9 (6,8)	polimerização do cloreto de vinil
15	nitrato de amônio	6,7 (8,2)	amônia + ácido nítrico
16	etil-benzeno	5,4 (5,9)	alquilação de Friedel-Crafts do benzeno
17	estireno	4,9 (5,4)	desidrogenação do etil-benzeno
18	uréia	4,5 (8,5)	amônia + dióxido de carbono
19	di-hidrogenofosfato de amônio	4,2 (4,0)	processamento de rochas de fosfato
20	cloreto de hidrogênio	4,0 (4,5)	subproduto da cloração de hidrocarbonetos
21	cumeno (isopropil-benzeno)	3,5 (3,2)	alquilação do benzeno
22	óxido de etileno	3,4 (4,0)	adição de O_2 ao eteno
23	poliestireno	3,0	polimerização do estireno

Apêndice 3: Nomenclatura

3A NOMENCLATURA DE ÍONS POLIATÔMICOS

Número de cargas	Fórmula química	Nome	Número de oxidação do elemento central	Número de cargas	Fórmula química	Nome	Número de oxidação do elemento central
+2	Hg_2^{2+}	mercúrio(I)	+1		O^{3-}	ozonído	$-\frac{1}{3}$
	UO_2^{2+}	uranila	+6		OH^-	hidróxido	
	VO^{2+}	vanadila	+4		SCN^-	tiocianato	
+1	NH_4^+	amônio	−3	−2	C_2^{2-}	carbeto (acetileto)	−1
	PH_4^+	fosfônio	−3				
−1	$CH_3CO_2^-$	acetato (etanoato)	0(C)		CO_3^{2-}	carbonato	+4
					$C_2O_4^{2-}$	oxalato	+3
	HCO_2^-	formato (metanoato)	+2(C)		CrO_4^{2-}	cromato	+6
					$Cr_2O_7^{2-}$	dicromato	+6
	CN^-	cianeto	+2(C)		O_2^{2-}	peróxido	−1
	ClO_4^-	perclorato*	+7		S_2^{2-}	dissulfeto	−1
	ClO_3^-	clorato*	+5		SiO_3^{2-}	metassilicato	+4
	ClO_2^-	clorito*	+3		SO_4^{2-}	sulfato	+6
	ClO^-	hipoclorito*	+1		SO_3^{2-}	sulfito	+4
	MnO_4^-	permanganato	+7		$S_2O_3^{2-}$	tiossulfato	+2
	NO_3^-	nitrato	+5	−3	AsO_4^{3-}	arsenato	+5
	NO_2^-	nitrito	+3		BO_3^{3-}	borato	+3
	N_3^-	azida	$-\frac{1}{3}$		PO_4^{3-}	fosfato	+5

* Esses nomes são representativos dos oxoânios de halogênio.

Quando um íon hidrogênio liga-se a um ânion −2 ou −3, coloque "hidrogeno" antes do nome do ânion. Por exemplo, HSO_3^- é o hidrogenossulfito. Se dois íons de hidrogênio ligam-se a um ânion −3, coloque "di-hidrogeno" na frente do nome do ânion. Por exemplo, $H_2PO_4^-$ é di-hidrogenofosfato.

Oxoácidos e oxoânions

Os nomes dos oxoânions e dos ácidos correspondentes podem ser determinados verificando-se o número de oxidação do átomo central e usando a tabela abaixo. Por exemplo, o nitrogênio em $N_2O_2^{2-}$ tem número de oxidação +1. Como o nitrogênio pertence ao grupo 15/V, o íon é o íon hiponitrito.

Número do grupo					
14/IV	15/V	16/VI	17/VII	Oxoânion	Oxoácido
—	—	—	+7	per...ato	ácido per...ico
+4	+5	+6	+5	...ato	ácido ...ico
—	+3	+4	+3	...ito	ácido ...oso
—	+1	+2	+1	hipo...ito	ácido hipo...oso

3B NOMES COMUNS DOS PRODUTOS QUÍMICOS

Muitos produtos químicos têm nomes comuns, algumas vezes como resultado de seu uso por centenas de anos e algumas vezes porque eles aparecem nas etiquetas de produtos consumidos, como detergentes, bebidas e antiácidos. Algumas das substâncias que encontraram seu caminho na linguagem do dia a dia estão listadas abaixo.

Nome comum	Fórmula	Nome químico
soda de padaria	$NaHCO_3$	hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de sódio)
alvejante	$NaClO$	hipoclorito de sódio
bórax	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	tetraborato de sódio deca-hidratado
pedra de enxofre	S_8	enxofre
calamina	$ZnCO_3$	carbonato de zinco
giz	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
sais de Epsom	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	sulfato de magnésio hepta-hidratado
ouro de tolo (pirita)	FeS_2	dissulfeto de ferro(II)
gesso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	sulfato de cálcio di-hidratado
cal viva	CaO	óxido de cálcio
cal apagada	$CaOH$	hidróxido de cálcio
calcário	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
lixívia, soda cáustica	$NaOH$	hidróxido de sódio
mármore	$CaCO_3$	carbonato de cálcio
leite de magnésia	$Mg(OH)_2$	hidróxido de magnésio
estuque	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	sulfato de cálcio hemi-hidratado
potassa*	K_2CO_3	carbonato de potássio
quartzo	SiO_2	dióxido de silício
sal de cozinha	$NaCl$	cloreto de sódio
vinagre	CH_3COOH	ácido acético (ácido etanóico)
soda de limpeza	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	carbonato de sódio deca-hidratado

* Potassa também se refere coletivamente a K_2CO_3, KOH, K_2SO_4, KCl e KNO_3.

3C NOMES DE ALGUNS CÁTIONS COMUNS COM CARGA VARIÁVEL

A nomenclatura moderna inclui o número de oxidação dos elementos que têm números de oxidação variáveis nos nomes de seus compostos. Entretanto, ainda se utiliza muito a nomenclatura tradicional, na qual os sufixos *-oso* e *-ico* são usados. A tabela abaixo traduz um sistema no outro, para alguns elementos comuns.

Elemento	Cátion	Nome antigo	Nome moderno
cobalto	Co^{2+}	cobaltoso	cobalto(II)
	Co^{3+}	cobáltico	cobalto(III)
cobre	Cu^{+}	cuproso	cobre(I)
	Cu^{2+}	cúprico	cobre(II)
ferro	Fe^{2+}	ferroso	ferro(II)
	Fe^{3+}	férrico	ferro(III)
chumbo	Pb^{2+}	plumboso	chumbo(II)
	Pb^{4+}	plúmbico	chumbo(IV)
manganês	Mn^{2+}	manganoso	manganês(II)
	Mn^{3+}	mangânico	manganês(III)
mercúrio	Hg_2^{2+}	mercuroso	mercúrio(I)
	Hg^{2+}	mercúrico	mercúrio(II)
estanho	Sn^{2+}	estanoso	estanho(II)
	Sn^{4+}	estânico	estanho(IV)

RESPOSTAS

Testes B

Fundamentos

A.1B $V = m/d = (10{,}0\ g)/(0{,}17685\ g{\cdot}L^{-1}) = 56{,}5\ L$

A.2B $E_K = mv^2/2 = \frac{1}{2} \times (1{,}5\ kg) \times (3{,}0\ m{\cdot}s^{-1})^2 = 6{,}8\ J$

A.3B $E_K = mgh = (0{,}350\ kg) \times (9{,}81\ m{\cdot}s^{-2}) \times (443\ m) \times (10^{-3}\ kJ/J) = 1{,}52\ kJ$

B.1B número de átomos Au = massa (amostra)/massa (um átomo) = $(0{,}0123\ kg)/(3{,}27 \times 10^{-25}\ kg) = 3{,}76 \times 10^{22}$ átomos Au

B.2B (a) 8, 8, 8; (b) 92, 144, 92

C.1B (a) Enxofre é um ametal do Grupo 16/VI. Ânion, 16 − 18 = −2; logo S^{2-}. (b) Potássio é um metal do Grupo 1. Cátion, +1; logo K^+.

C.2B (a) Li_3N; (b) $SrBr_2$

D.1B (a) di-hidrogenoarsenato; (b) ClO_3^-

D.2B (a) cloreto de ouro(III); (b) sulfeto de cálcio; (c) óxido de manganês(III)

D.3B (a) tricloreto de fósforo; (b) trióxido de enxofre; (c) ácido bromídrico

D.4B (a) $Cs_2S{\cdot}4H_2O$; (b) Mn_2O_7; (c) HCN; (d) S_2Cl_2

D.5B (a) pentano; (b) um ácido carboxílico

E.1B átomos H = $(3{,}14\ mol\ H_2O) \times (2\ mol\ H/1\ mol\ H_2O) \times (6{,}022 \times 10^{23}$ átomosH/mol H$) = 3{,}78 \times 10^{24}$ átomos H

E.2B (a) $n = m/M = (5{,}4 \times 10^3\ g)/(26{,}98\ g{\cdot}mol^{-1}) = 2{,}0 \times 10^2$ mol; (b) $N = N_A \times n = (6{,}022 \times 10^{23}$ átomo Al/mol$) \times (2{,}0 \times 10^2$ mol$) = 1{,}2 \times 10^{26}$ átomos Al

E.3B cobre-63: $(62{,}94\ g{\cdot}mol^{-1}) \times 0{,}6917 = 43{,}536\ g{\cdot}mol^{-1}$; cobre-65: $(64{,}93\ g{\cdot}mol^{-1}) \times 0{,}3083 = 20{,}018\ g{\cdot}mol^{-1}$. $43{,}536\ g{\cdot}mol^{-1} + 20{,}018\ g{\cdot}mol^{-1} = 63{,}55\ g{\cdot}mol^{-1}$.

E.4B (a) fenol: 6 C, 6 H, 1 O; $6(12{,}01\ g{\cdot}mol^{-1}) + 6(1{,}008\ g{\cdot}mol^{-1}) + (16{,}00\ g{\cdot}mol^{-1}) = 94{,}11\ g{\cdot}mol^{-1}$. (b) $Na_2CO_3{\cdot}10H_2O$:2 Na, 1 C, 13 O, 20 H; $2(22{,}99\ g{\cdot}mol^{-1}) + (12{,}01\ g{\cdot}mol^{-1}) + 13(16{,}00\ g{\cdot}mol^{-1}) + 20(1{,}008\ g{\cdot}mol^{-1}) = 286{,}15\ g{\cdot}mol^{-1}$.

E.5B $Ca(OH)_2$: 1 Ca, 2 O, 2 H; $(40{,}08\ g{\cdot}mol^{-1}) + 2(16{,}00\ g{\cdot}mol^{-1}) + 2(1{,}008\ g{\cdot}mol^{-1}) = 74{,}10\ g{\cdot}mol^{-1}$. $(1{,}0 \times 10^3$ g cal$)/(74{,}10\ g{\cdot}mol^{-1}) = 13{,}5$ mol cal.

E.6B CH_3COOH: 2 C, 4 H, 2 O; $2(12{,}01\ g{\cdot}mol^{-1}) + 4\ (1{,}008\ g{\cdot}mol^{-1}) + 2(16{,}00\ g{\cdot}mol^{-1}) = 60{,}05\ g{\cdot}mol^{-1}$. $(60{,}05\ g{\cdot}mol^{-1})(1{,}5\ mol) = 9{,}0 \times 10^1$ g.

F.1B % C = $(6{,}61\ g/7{,}50\ g) \times 100\% = 88{,}1\%$; % H = $(0{,}89\ g/7{,}50\ g) \times 100\% = 11{,}9\%$

F.2B $AgNO_3$: $(107{,}87\ g{\cdot}mol^{-1}) + (14{,}01\ g{\cdot}mol^{-1}) + 3(16{,}00\ g{\cdot}mol^{-1}) = 169{,}88\ g{\cdot}mol^{-1}$; % Ag = $(107{,}87\ g{\cdot}mol^{-1})/(169{,}88\ g{\cdot}mol^{-1}) \times 100\% = 63{,}50\%$

F.3B carbono: $0{,}778 \times (100$ g eucaliptol$) = 77{,}8$ g C, $(77{,}8\ g\ C)/(12{,}01\ g{\cdot}mol^{-1}) = 6{,}48$ mol C;
hidrogênio: $(11{,}8\ g\ H)/(1{,}0079\ g{\cdot}mol^{-1}) = 11{,}7$ mol H;
oxigênio: $(10{,}4\ g\ O)/(16{,}00\ g{\cdot}mol^{-1}) = 0{,}650$ mol O. 6,48 C:11,7 H:0,650 O

F.4B mol O = $(18{,}59\ g)/(16{,}00\ g{\cdot}mol^{-1}) = 1{,}162$ mol O; mol S = $(37{,}25\ g)/(32{,}07\ g{\cdot}mol^{-1}) = 1{,}162$ mol; mol F = $(44{,}16\ g)/(19{,}00\ g{\cdot}mol^{-1}) = 2{,}324$ mol. razão 1:1:2; a fórmula é SOF_2.

F.5B A massa molar do CHO_2 é $45{,}012\ g{\cdot}mol^{-1}$. $(90{,}0\ g{\cdot}mol^{-1})/(45{,}012\ g{\cdot}mol^{-1}) = 2{,}00$; $2 \times (CHO_2) = C_2H_2O_4$.

G.1B A massa molar do Na_2SO_4 é $142{,}05\ g{\cdot}mol^{-1}$.
$(15{,}5\ g)/(142{,}05\ g{\cdot}mol^{-1}) = 0{,}109$ mol.
$(0{,}109\ mol)/(0{,}350\ L) = 0{,}312$ M $Na_2SO_4(aq)$.

G.2B $(0{,}125\ mol/L) \times (0{,}050\ L) = 0{,}00625$ mol ácido oxálico. A massa molar do ácido oxálico é $90{,}036\ g{\cdot}mol^{-1}$. $(0{,}00625\ mol) \times (90{,}036\ g{\cdot}mol^{-1}) = 0{,}563$ g ácido oxálico.

G.3B $(2{,}55 \times 10^{-3}\ mol\ HCl)/(0{,}358\ mol/L\ HCl) = 7{,}12$ mL HCl

G.4B $V_{inic} = (c_{final} \times V_{final})/c_{inic} = (1{,}59 \times 10^{-5}\ mol/L) \times (0{,}02500\ L)/(0{,}0152\ mol/L) = 2{,}62 \times 10^{-3}$ mL

H.1B $C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$

I.1B (a) não é eletrólito, não conduz eletricidade; (b) eletrólito forte, conduz eletricidade.

I.2B $3\ Hg_2^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow (Hg_2)_3(PO_4)_2(s)$

I.3B $SrCl_2$ e Na_2SO_4; $Sr^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow SrSO_4(s)$

J.1B (a) nenhum deles; (b) ácido; (c) ácido; (d) base

J.2B $3\ Ca(OH)_2(aq) + 2\ H_3PO_4(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\ H_2O$

K.1B Cu^+ é oxidado; I_2 é reduzido.

K.2B (a) $x + 3(-2) = -2$; $x = +4$ para o S; (b) $x + 2(-2) = -1$; $x = +3$ para o N; (c) $x + 1 + 3(-2) = 0$; $x = +5$ para o Cl

K.3B H_2SO_4 é o agente oxidante (S é reduzido de +6 a +4); NaI é o agente redutor (I é oxidado de −1 a +5).

K.4B $2\ Ce^{4+}(aq) + 2\ I^-(aq) \longrightarrow 2\ Ce^{3+}(aq) + I_2(s)$

L.1B $(2\ mol\ Fe)/(1\ mol\ Fe_2O_3) \times 25\ mol\ Fe_2O_3 = 5{,}0 \times 10^1$ mol Fe

L.2B 2 mol CO_2/1 mol $CaSiO_3$; mol $CO_2 = (3{,}00 \times 10^2\ g)/(44{,}01\ g{\cdot}mol^{-1}) = 6{,}82$ mol. $(1\ mol\ CaSiO_3/2\ mol\ CO_2) \times (6{,}82\ mol\ CO_2) = 3{,}41$ mol $CaSiO_3$; $(3{,}41\ mol\ CaSiO_3) \times (116{,}17\ g{\cdot}mol^{-1}\ CaSiO_3) = 396\ CaSiO_3$.

L.3B $2\ KOH + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\ H_2O$;
2 mol KOH/1 mol H_2SO_4;
$(0{,}255\ mol\ KOH/L) \times (0{,}025\ L) = 6{,}375 \times 10^{-3}$ mol KOH;
$(6{,}375 \times 10^{-3}\ mol\ KOH) \times (1\ mol\ H_2SO_4)/(2\ mol\ KOH) = 3{,}19 \times 10^{-3}$ mol H_2SO_4;
$(3{,}19 \times 10^{-3}\ mol\ H_2SO_4)/(0{,}01645\ L) = 0{,}194$ M H_2SO_4

L.4B $(0{,}100 \times 0{,}02815)$ mol $KMnO_4 \times (5\ mol\ As_4O_6)/(8\ mol\ KMnO_4) \times 395{,}28\ g{\cdot}mol^{-1} = 6{,}96 \times 10^{-2}$ g As_4O_6

M.1B $2\ Fe_2O_3 \longrightarrow 4\ Fe^0 + 3\ O_2$; $(15\ kg\ Fe_2O_3)/159{,}69\ g{\cdot}mol^{-1}) \times (2\ mol\ Fe)/(1\ mol\ Fe_2O_3) \times (55{,}85\ g{\cdot}mol^{-1}) = 10{,}5$ kg Fe; 8,8 kg/10,5 kg × 100% = 84% de rendimento

M.2B $2\ NH_3 + CO_2 \longrightarrow OC(NH_2)_2 + H_2O$;
mol $NH_3 = (14{,}5 \times 10^3\ g)/(17{,}034\ g{\cdot}mol^{-1}) = 851$ mol NH_3;
mol $CO_2 = (22{,}1 \times 10^3\ g)/(44{,}01\ g{\cdot}mol^{-1}) = 502$ mol NH_3;
2 mol NH_3/1 mol CO_2 (a) NH_3 é o reagente limitante. (851 mol NH_3/2) < 502 mol CO_2. (b) 2 mol NH_3/1 mol uréia. 426 mol de uréia podem ser produzidos = 25,6 kg uréia. (c) (502 − 426) mol = 76 mol CO_2 excesso = 3,3 kg CO_2.

M.3B A amostra contém 0,0118 mol C (0,142 g C) e 0,0105 mol H (0,0106 g H). Massa de O = 0,236 − (0,142 + 0,0105) g = 0,0834 g O (0,00521 mol O). As razões C:H:O são 0,0118:0,0105:0,00521, ou 2,26:2,02:1. Multiplicando esses números por quatro, têm-se 9:8:4 e a fórmula empírica $C_9H_8O_4$.

Capítulo 1

1.1B $\lambda = c/\nu = (2{,}998 \times 10^8\ m{\cdot}s^{-1})/(98{,}4 \times 10^6\ Hz) = 3{,}05\ m$

1.2B $T = c_2/5\lambda_{max} = (1{,}44 \times 10^{-2}\ K{\cdot}m)/(5 \times 700. \times 10^{-9}\ m) = 4{,}11 \times 10^3\ K$

1.3B $E = h\nu = (6{,}626 \times 10^{-34}\ J{\cdot}s) \times (4{,}8 \times 10^{14}\ Hz) = 3{,}2 \times 10^{-19}\ J$

1.4B $\lambda = (hc) \times$ (número de fótons)$/E_{tot} = (6{,}626 \times 10^{-34}\ J{\cdot}s) \times (2{,}998 \times 10^8\ m{\cdot}s^{-1}) \times (5{,}5 \times 10^{19}$ fótons$)/(25\ J) = 440\ nm$

1.5B $\lambda = h/mv = (6{,}626 \times 10^{-34}\ J{\cdot}s)/(0{,}0050\ kg \times 2 \times 331\ m{\cdot}s^{-1}) = 2{,}0 \times 10^{-34}\ m$

1.6B $\Delta v = \hbar/2m\Delta x = (1{,}05457 \times 10^{-34}\ J)/(2 \times 2{,}0 \times 10^3\ kg \times 1\ m) = 2{,}6 \times 10^{-38}\ m{\cdot}s^{-1}$

1.7B $E_3 - E_2 = 5h^2/8m_eL^2 = h\nu$; $\nu = 5h/8m_eL^2$; $\lambda = c/\nu = 8m_ecL^2/5h = [8 \times (9{,}109 \times 10^{-31}\ kg) \times (2{,}998 \times 10^8\ m{\cdot}s^{-1}) \times (1{,}50 \times 10^{-10}\ m)^2]/(5 \times 6{,}626 \times 10^{-34}\ J{\cdot}s) = 14{,}8 \times 10^{-9}\ m$, ou 14,8 nm

1.8B 4 nodos

1.9B $\nu = \Re(1/2^2 - 1/5^2) = 21\ \Re/100$; $\lambda = c/\nu = 100c/21\ \Re = (100 \times 2{,}998 \times 10^8\ m{\cdot}s^{-1})/(21 \times 3{,}29 \times 10^{15}\ s^{-1}) = 434\ nm$; linha violeta

1.10B $\Psi^2(3\ a_0,\theta,\phi) = (e^{-6a_0/a_0}/\pi a_0^{\ 3})/(1/\pi a_0^{\ 3}) = e^{-6} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ (0,25%)

1.11B orbital ocupado, $3p$

1.12B $1s^22s^22p^63s^23p^1$ ou $[Ne]3s^23p^1$

1.13B $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$

1.14B (a) $r(Ca^{2+}) < r(K^+)$; (b) $r(Cl^-) < r(S^{2-})$

1.15B A formação de Be^{3+} exige a remoção de um elétron de um íon com uma camada completa. Só um elétron é removido da camada externa para formar B^{3+}.

1.16B No flúor, um membro do Grupo 17, um elétron adicional completa a única vacância da camada de valência. A camada agora tem a configuração do gás nobre neônio. No neônio, um elétron adicional teria de entrar em uma nova camada, na qual ele estaria mais distante e seria menos atraído pelo núcleo.

Capítulo 2

2.1B KCl, porque Cl^- tem raio menor do que Br^-

2.2B (a) $[Ar]3d^5$; (b) $[Xe]4f^{14}5d^{10}$

2.3B I^-, $[Kr]4d^{10}5s^25p^6$

2.4B H—Br: (com 3 pares isolados em Br) H não tem pares isolados, Br tem 3 pares isolados.

2.5B H—N—H, com H ligado ao N (par isolado em N)

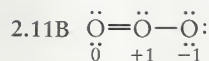
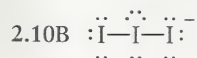
2.6B H—N—N—H, com um H ligado a cada N (um par isolado em cada N)

2.7B $[:\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}]^- \longleftrightarrow [\ddot{O}=\ddot{N}-\ddot{O}:]^-$

2.8B :F—O—F: (cargas formais 0, 0, 0)

2.9B $[\ddot{O}=\dot{N}-\ddot{O}:] \longleftrightarrow [:\ddot{O}-\dot{N}=\ddot{O}]$

2.10B $:\ddot{I}-\ddot{I}-\ddot{I}:^-$

2.11B O=O—O: (cargas formais 0, +1, −1)

2.12B (a) CO_2

2.13B CaS

Capítulo 3

3.1B trigonal planar

3.2B (a) trigonal planar; (b) angular

3.3B (a) AX_2E_2; (b) tetraédrico; (c) angular

3.4B quadrado planar

3.5B (a) apolar; (b) polar

3.6B (a) 3 σ, nenhum π; (b) 2 σ, 2 π

3.7B Duas ligações σ formadas por híbridos $C2sp$ e orbitais $O2p_z$ em um arranjo linear e duas ligações π, uma entre o orbital $C2p_x$ e o orbital $O2p_x$ em um átomo de oxigênio e a outra entre o orbital $C2p_y$ e o orbital $O2p_y$ do outro átomo de oxigênio.

3.8B (a) octaédrico; (b) quadrado planar; (c) sp^3d^2

3.9B O carbono do grupo CH_3 é um híbrido sp^3 e forma quatro ligações σ com ângulos de ligação de cerca de 109,5°. Os outros dois carbonos são híbridos sp^2 e formam três ligações σ e uma ligação π. Os ângulos de ligação estão em torno de 120°.

3.10B $O_2^{\ +}$: $\sigma_{2s}^{\ 2}\sigma_{2s}^{\ *2}\sigma_{2p}^{\ 2}\pi_{2p}^{\ 4}\pi_{2p}^{\ *1}$; BO = (8 − 3)/2 = 2,5

3.11B tipo p.

Capítulo 4

4.1B $h = P/dg = (1{,}01 \times 10^5\ kg{\cdot}m^{-1}{\cdot}s^{-2})/[(998\ kg{\cdot}m^{-3}) \times (9{,}806\ 65\ m{\cdot}s^{-2})] = 10{,}3\ m$

4.2B $P = (10.\ cm\ Hg) \times (10\ mm)/(1\ cm) = 1{,}0 \times 10^2\ mm\ Hg$

4.3B $(1{,}01325 \times 10^5\ Pa/atm) \times (1\ atm/760\ torr) \times (630\ torr) = 8{,}4 \times 10^4\ Pa$, ou 84 kPa

4.4B $V_2 = P_1V_1/P_2 = (1{,}00\ atm) \times (80.\ cm^3)/(3{,}20\ atm) = 25\ cm^3$

4.5B $P_2 = P_1T_2/T_1 = (760.\ mmHg) \times (573\ K)/(293\ K) = 1{,}49 \times 10^3\ mmHg$

4.6B $P_2 = P_1n_2/n_1 = (1{,}20\ atm) \times (300.\ mol)/(200.\ mol) = 1{,}80\ atm$

4.7B $V/min = (n/min) \times (RT)/P = (1{,}00\ mol/min) \times (8{,}206 \times 10^{-2}\ L{\cdot}atm{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) \times (300.\ K)/(1{,}00\ atm) = 24{,}6\ L{\cdot}min^{-1}$

4.8B $P_2 = P_1V_1T_2/V_2T_1 = [(1{,}00\ atm) \times (250.\ L) \times (243\ K)]/[(800.\ L) \times (293\ K)] = 0{,}259\ atm$

4.9B $n = (1\ mol\ He/4{,}003\ g\ He) \times (2{,}0\ g\ He) = 0{,}500\ mol\ He$; $V = nRT/P = (0{,}500\ mol) \times (8{,}206 \times 10^{-2}\ L{\cdot}atm{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) \times (298{,}15\ K)/(1{,}0\ atm) = 12\ L$

4.10B $M = dRT/P = (1{,}04\ g{\cdot}L^{-1}) \times (62{,}364\ L{\cdot}Torr{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) \times (450.\ K)/(200.\ Torr) = 146\ g{\cdot}mol^{-1}$

4.11B $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$, e portanto 2 mol $H_2O \simeq$ 1 mol O_2; $n_{O_2} = PV/RT = [(1{,}00\ atm) \times (100{,}0\ L)]/[(8{,}206 \times 10^{-2}\ L{\cdot}atm{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}) \times (298\ K)] = 4{,}09\ mol\ O_2$. $n_{H_2O} = 2(4{,}09\ mol\ O_2) = 8{,}18\ mol\ H_2O$; $m_{H_2O} = (8{,}18\ mol) \times (18{,}02\ g{\cdot}mol^{-1}) = 147\ g\ H_2O$.

4.12B $2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$; (2 mol H_2/3 mol gas) × (720. Torr) = 480. Torr H_2; (1 mol O_2/3 mol gas) × (720. Torr) = 240. Torr H_2

4.13B n_{O_2} = (141,2 g O_2)/(32,00 g·mol^{-1}) = 4,412 mol O_2;
n_{Ne} = (335,0 g Ne)/(20,179 g·mol^{-1}) = 16,60 mol Ne;
P_{O_2} = (4,412 mol O_2/21,01 mol total) × (50,0 atm)
= 10,5 atm

4.14B $t_{CH_4} = t_{He} \times (M_{CH_4}/M_{He})^{1/2}$ = (10. s) × [(16,04 g·mol^{-1})/(4,00 g·mol^{-1})]$^{1/2}$ = 20. s

4.15B $c = (3RT/M)^{1/2}$ = [3 × (8,3145 J·K^{-1}·mol^{-1}) × (298 K)/(16,04 × 10^{-3} kg·mol^{-1})]$^{1/2}$ = 681 m·s^{-1}

4.16B $P = [nRT/(V - nb)] - an^2/V^2$ = [20. × (8,206 × 10^{-2} L·atm·K^{-1}·mol^{-1}) × (293 K)]/[100. − 20. × (4,267 × 10^{-2} L·mol^{-1})] − (3,640 L^2·atm·mol^{-2}) × 20.^{2}/100.^{2} = 4,7 atm

Capítulo 5

5.1B 1,1-dicloro-etano, porque tem momento de dipolo

5.2B Ao contrário do CF_4, o CHF_3 tem momento de dipolo diferente de zero. As interações dipolo-dipolo resultantes explicam o ponto de ebulição mais alto do CHF_3, embora esperemos que CF_4 (com mais elétrons) tenha interações de London mais fortes.

5.3B (a) CH_3OH e (c) HClO (em solução)

5.4B $8(\frac{1}{8}) + 2(\frac{1}{2}) + 2(1)$ = 4 átomos

5.5B $d_{ccp} = (4M)/(8^{3/2}N_A r^3)$ = (4 × 55,85 g·mol^{-1})/[$8^{3/2}$ × 6,022 × 10^{23} mol^{-1} × (1,24 × 10^{-8} cm)^3] = 8,60 g·cm^{-3}; d_{bcc} = $(3^{3/2}M)/(32N_A r^3)$ = ($3^{3/2}$ × 55,85 g·mol^{-1})/[32 × 6,022 × 10^{23} mol^{-1} × (1,24 × 10^{-8} cm)^3] = 7,90 g·cm^{-3}. A densidade observada está mais próxima do valor predito para a estrutura cúbica de corpo centrado.

5.6B 8 íons nas arestas = $8(\frac{1}{8})$ = 1 íon cloreto por célula unitária de CsCl

Técnica Principal 3: Difração de Raios X

TP3.1B d = (152 pm)/(2 sen 12,1°) = 363 pm

Capítulo 6

6.1B $w = -P\Delta V$ = −(9,60 atm)(2,2 L − 0,22 L) × $\dfrac{101{,}325\ \text{J}}{1\ \text{L·atm}}$ = −1926J = −1,9 J

6.2B $w = \Delta U - q$ = −150 J − (+ 300 J) = −450 J; $w < 0$ (isto é, o sistema faz o trabalho.)

6.3B $q_{cal} = -q_{rxn}$ = +4,16 kJ; C_{cal} = 4,16 kJ/ΔT = 4,16 kJ/3,24°C = 1,28 kJ·(°C)$^{-1}$

6.4B q = +1,00 kJ (calor é absorvido); w = −(2,00 atm)(3,00 L − 1,00 L) = −(4,00 L·atm) × (101,325 J/1 L·atm) = −405 J; $\Delta U = q + w$ = 1,00 kJ + (−0,405 kJ) = +0,60 kJ

6.5B (a) ΔH = +30 kJ; (b) $\Delta U = q + w$ = 30 kJ + 40 kJ = +70 kJ

6.6B (a) $w = 0$, $\Delta U = q$ = +1,20 kJ; $\Delta T = \dfrac{q}{nC_V}$ = [(1,20 kJ)(10^3 J/kJ)]/[kJ/(1,0 mol) × (5/2) × (8,3145 J·K^{-1}mol^{-1})] = 57,7 K; T_f = 298 + 57,7 = 356 K

(b) (etapa 1) volume constante, encontre a temperatura final: $q = nC_P\Delta T$ = 1,20 kJ

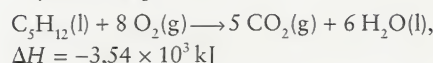
ΔT = [1,20 kJ × 10^3 J]/[kJ/(1,0 mol) × (7/2) × (8,3145 J·K^{-1}·mol^{-1})] = 41,2 K; T_f = 339 K; $w = 0$, e, então, $\Delta U = q = nC_V\Delta T$ = (1 mol)(2,5)(8,3145 J·mol^{-1}·K^{-1})(41,2 K) = 856 J. (etapa 2) isotérmica, $\Delta T = 0$, e, logo, $\Delta U = 0$. Portanto, após as duas etapas, ΔU = +856 J, T_f = 339 K.

6.7B $\Delta H = \dfrac{22\ \text{kJ}}{23\ \text{g}}$ × 46,07 g·mol^{-1} = 44 kJ·mol^{-1}

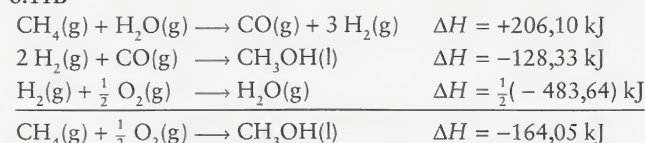
6.8B $\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus}$ = 38 kJ·mol^{-1} + 3 kJ·mol^{-1} = 41 kJ·mol^{-1}

6.9B $q_r = -q_{cal}$ = −(216 J·(°C)$^{-1}$)(76,7°C) = −1,66 × 10^3 J

$\Delta H_r = \dfrac{-1{,}66 \times 10^4\ \text{J}}{0{,}338\ \text{g}}$ × (72,15 g·mol^{-1}) × $\left(\dfrac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right)$ = −3,54 × 10^3 kJ

$C_5H_{12}(l) + 8\ O_2(g) \longrightarrow 5\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$, ΔH = −3,54 × 10^3 kJ

6.10B $\Delta U = \Delta H - \Delta n_{gás}RT$ = −3378 kJ − $(-\frac{3}{4}$ mol)(8,3145 J·mol^{-1}·K^{-1})(1273 K)(1 kJ/10^3 J) = −3,37 × 10^3 kJ

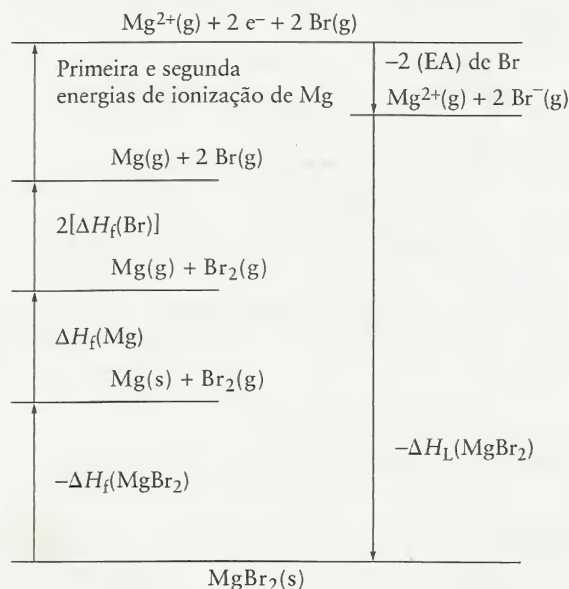
6.11B

$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$	ΔH = +206,10 kJ
$2\ H_2(g) + CO(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$	ΔH = −128,33 kJ
$H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$	$\Delta H = \frac{1}{2}$(− 483,64) kJ
$CH_4(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$	ΔH = −164,05 kJ

6.12B $m(C_2H_5OH)$ = 350 kJ × $\dfrac{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{1368\ \text{kJ}}$ × 46,07 g·mol^{-1} = 11,8 g C_2H_5OH

6.13B C(diamante) + $O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$; $\Delta H_r° = \Delta H_f°(CO_2) - \Delta H_f°$(C,diamante) − $\Delta H_f°(O_2,g)$ = −393,51 kJ·mol^{-1} − (+1,895 kJ·mol^{-1}) − 0 kJ·mol^{-1} = −395,41 kJ·mol^{-1}

6.14B $CO(NH_2)_2 + \frac{3}{2}\ O_2 \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) + N_2(g)$; $\Delta H_r° = \Delta H_f°(CO_2) + 2\ \Delta H_f°(H_2O) + \Delta H_f°(N_2) - \Delta H_f°(CO(NH_2)_2)$; −632 kJ = −393,51 kJ + 2(−285,83 kJ) + 0 kJ − $\Delta H_f°(CO(NH_2)_2)$; $\Delta H_f°(CO(NH_2)_2)$ = −333 kJ·mol^{-1}

6.15B

$Mg^{2+}(g) + 2\ e^- + 2\ Br(g)$
Primeira e segunda energias de ionização de Mg
−2 (EA) de Br
$Mg^{2+}(g) + 2\ Br^-(g)$
Mg(g) + 2 Br(g)
2[ΔH_f(Br)]
Mg(g) + Br_2(g)
ΔH_f(Mg)
Mg(s) + Br_2(g)
−$\Delta H_f(MgBr_2)$
−$\Delta H_L(MgBr_2)$
$MgBr_2(s)$

[524,3 + 147,70 + 2(111,88) + 736 + 1451 − 2(325)] kJ − ΔH_L = 0; ΔH_L = +2433 kJ

6.16B $CH_4(g) + 2\ F_2(g) \longrightarrow CH_2F_2(g) + 2\ HF(g)$;
ligações quebradas [2(C−H), 2(F−F)]: 2(412 kJ·mol^{-1}) + 2(158 kJ·mol^{-1}) = 1140 kJ·mol^{-1};
ligações formadas [2(C−F), 2(H−F)]: 2(484 kJ·mol^{-1}) + 2(565 kJ·mol^{-1}) = 2098 kJ·mol^{-1}; ΔH = 1140 kJ·mol^{-1} − 2098 kJ·mol^{-1} = −958 kJ·mol^{-1}

6.17B $\Delta H_{523K} = \Delta H_{298K} + \Delta C_P \Delta T = -365,56\ kJ\cdot mol^{-1} +$ $[84,1 - 29,12 - 2(28,82) -$

$(\frac{3}{2})(29,36)]J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} \times (523\ K - 298\ K) \times \frac{1\ kJ}{10^3\ J} =$

$-365,56 + (-46,7)(225)(10^{-3}) = -376,1\ kJ\cdot mol^{-1}$

Capítulo 7

7.1B $\Delta S = -50.\ J/1373\ K = -0,036\ J\cdot K^{-1}$

7.2B $\Delta S = (5,5\ g)(0,51\ J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1})\ \ln(373/293) = +0,68\ J\cdot K^{-1}$

7.3B $\Delta S = nR\ \ln(V_2/V_1) = (8,314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\ \ln(10) = +19\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

7.4B $\Delta S = nR\ \ln(P_1/P_2) = 70,9\ g \times (1\ mol/70,9\ g) \times (8,3145\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})\ \ln(3,00\ kPa/24,00\ kPa) = -17,3\ J\cdot K^{-1}$

7.5B $\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap}/T_b = (40,7\ kJ\cdot mol^{-1}/373,2\ K) \times (10^3\ J/1\ kJ) = 109\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

7.6B $\Delta H_{vap} = (85\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})(307,5\ K) \times (1\ kJ/10^3\ J) = 26,1\ kJ\cdot mol^{-1}$

7.7B $\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} = [(10,59 \times 10^3\ J\cdot mol^{-1})/278,6\ K] =$

$38,01\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

7.8B $\Delta S = (1,38066 \times 10^{-23}\ J\cdot K^{-1})\ \ln(6)^{6,022\times 10^{23}}$
$= (1,38066 \times 10^{-23}\ J\cdot K^{-1})(6,022 \times 10^{23})\ \ln(6) = 15\ J\cdot K^{-1}$

7.9B A entropia diferente de zero em $T = 0$ indica desordem. Essa desordem ocorre quando uma molécula pode se orientar em mais de uma direção no cristal. No gelo, cada átomo O é cercado por quatro átomos H de dois tipos. Dois dos átomos H estão ligados por covalência ao átomo O e os outros dois átomos H, que pertencem às moléculas de água vizinhas, interagem com o átomo O central através de ligações hidrogênio. Assim, várias orientações são possíveis no cristal e a entropia não será zero em $T = 0$.

7.10B (a) $\Delta S = S_{cinzento} - S_{branco} = (44,14 - 51,55)\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = -7,41\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, a forma cinzenta;
(b) $\Delta S = S_{grafita} - S_{diamante} = (5,7 - 2,4)\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = +3,3\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, diamante

7.11B $\Delta S_r° = S_{C_2H_6(g)} - S_{C_2H_4(g)} - S_{H_2(g)} =$
$229,60\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} - 219,56\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} - 130,68\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = -120,64\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

7.12B $\Delta S_{viz} = -\Delta H/T = -[(1,00\ mol)(-23,4\ kJ\cdot mol^{-1})/[243\ K] \times (10^3\ J/1\ kJ) = +96,3\ J\cdot K^{-1}$

7.13B $\Delta S_{viz} = -(\Delta H/T) = -(49,0\ kJ/298\ K) \times (10^3\ J/1\ kJ) = -164\ J\cdot K^{-1}$; $\Delta S_{tot} = -164\ J\cdot K^{-1} + (-253,18\ J\cdot K^{-1}) = -417\ J\cdot K^{-1}$; não

7.14B $\Delta S = nR\ \ln(V_2/V_1) = (2,00\ mol)(8,314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\ \ln(0,200\ L/4,00\ L) = -49,8\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$; $\Delta S_{viz} = +49,8\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$; $\Delta S_{tot} = 0$

7.15B $\Delta S_{viz} = -(\Delta H_{vap}/T) = -[(30,8 \times 10^3\ kJ\cdot mol^{-1})/353,3\ K] = -87,2\ J\cdot K^{-1}$; $\Delta S = +87,2\ J\cdot K^{-1}$; $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz} = 87,2\ J\cdot K^{-1} + (-87,2\ J\cdot K^{-1}) = 0$

7.16B Sim. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Quando $\Delta S > 0$, $T\Delta S > 0$. Portanto, quando a temperatura cresce, $-T\Delta S$ torna-se mais negativo, $\Delta G < 0$ e o processo torna-se espontâneo.

7.17B (a) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 59,3\ kJ\cdot mol^{-1} - (623\ K)(0,0942\ kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) = +0,6\ kJ\cdot mol^{-1}$; a vaporização não é espontânea. (b) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 59,3\ kJ\cdot mol^{-1} - (643\ K)(0,0942\ kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) = -1,3\ kJ\cdot mol^{-1}$; a vaporização é espontânea.

7.18B $3\ H_2(g) + 3\ C(s, grafita) \longrightarrow C_3H_6(g)$;
$\Delta Sr = 237,4\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} - [3(130,68\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) + 3(5,740\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})] = -171,86\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$; $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r =$
$+53,30\ kJ\cdot mol^{-1} - (298\ K)(-171,86\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) \times (1\ kJ/10^3\ J) = +104,5\ kJ\cdot mol^{-1}$

7.19B Do Apêndice 2A, $\Delta G_f°(CH_3NH_2, g) = +32,16\ kJ\cdot mol^{-1}$ e 298 K. Como $\Delta G_f° > 0$, CH_3NH_2 é menos estável do que seus elementos nas condições estabelecidas.

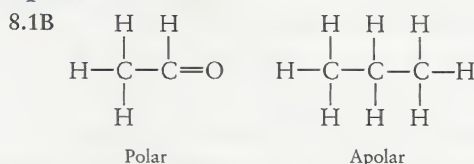
7.20B $\Delta G = [-910 + 6\ (0)] - [6(-394,36) + 6(-237,13)] = +2879\ kJ\cdot mol^{-1}$

7.21B $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$; $\Delta H =$
$-601,70 + (-393,51) - (-1095,8) = +100,6\ kJ\cdot mol^{-1}$;
$\Delta S = 26,94 + 213,74 - 65,7 = +175,0\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$; $T = \Delta H/\Delta S = (100,6\ kJ\cdot mol^{-1}/175,0\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}) \times (10^3\ J/1\ kJ) = 574,9\ K$

Capítulo 8

8.1B

```
   H  H                  H   H   H
   |  |                  |   |   |
H—C—C=O             H—C—C—C—H
   |                     |   |   |
   H                     H   H   H

   Polar                  Apolar
```

$CH_3CH_2CH_3$; moléculas das duas substâncias têm a mesma massa molecular e, portanto, o mesmo número de elétrons e forças de London comparáveis. Entretanto, CH_3CHO é polar e experimenta interações dipolo-dipolo.

8.2B $\ln\left(\frac{760\ Torr}{400\ Torr}\right) = \frac{35,3 \times 10^3\ J\cdot mol^{-1}}{8,3145\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\left(\frac{1}{323\ K} - \frac{1}{T_2}\right)$

$\left(\frac{1}{323\ K} - \frac{1}{T_2}\right) = 1,51 \times 10^{-4}$; $T_2 = 340\ K$

8.3B A inclinação positiva da linha de separação entre o sólido e o líquido mostra que o enxofre monoclínico é mais denso do que o enxofre líquido na faixa de temperaturas em que o enxofre monoclínico é estável. O sólido é mais estável em pressão mais elevada.

8.4B O dióxido de carbono é líquido sob 60 atm e 25°C. Quando ele é liberado em uma sala sob 1 atm e 25°C, enquanto a pressão cai, o sistema encontra o limite líquido-vapor e sob essa pressão o líquido transforma-se em vapor. A vaporização absorve calor suficiente para esfriar o CO_2 até um ponto inferior à temperatura de sublimação sob 1 atm. O resultado é que se formam partículas pequenas como "neve" de CO_2 sólido.

8.5B A temperatura crítica aumenta com a energia das forças intermoleculares. Por exemplo, CH_4 não pode formar ligações hidrogênio; logo, ele tem uma temperatura crítica menor do que NH_3 ou H_2O, que podem formar ligações hidrogênio.

8.6B $s = k_H P = (2,3 \times 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}\cdot atm^{-1})(1,00\ atm) = 2,3 \times 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$; $n(CO_2) = 0,900\ L \times 2,3 \times 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1} = 0,0207\ mol$

8.7B molalidade = $(7,36\ g\ KClO_3/0,200\ kg\ H_2O) \times (1\ mol\ KClO_3/122,55\ g\ KClO3) = 0,300\ mol\cdot kg^{-1}$

8.8B quantidade de $H_2O = 1 - n_{CH_3OH} = 1 - 0,250 = 0,750$ mol; massa de $H_2O = 0,750\ mol\ H_2O \times 18,02\ g\cdot mol^{-1} \times (1\ kg)/10^3\ g = 0,0135\ kg\ H_2O$; molalidade = $0,250\ mol\ CH_3OH/0,0135\ kg\ H_2O = 18,5\ mol\cdot kg^{-1}$

8.9B Imagine uma solução de 1 L.
massa (NaCl) = $1\ L \times (1,83\ mol\ NaCl/1\ L$ solução$) \times 58,44\ g\cdot mol^{-1} = 106,9\ g$ NaCl; mass (solução) = 1 L solução $\times (10^3\ mL/1\ L) \times (1,07\ g/1\ mL) = 1,07 \times 10^3\ g$; massa $(H_2O) = 1070\ g - 107\ g = 9,6 \times 10^3\ g$; $1,83\ mol/0,96\ kg = 1,9\ mol\cdot kg^{-1}$

8.10B $n_{C_2H_5OH} = 50,0\ g/46,07\ g\cdot mol^{-1} = 1,09\ mol$;
$n_{C_9H_8O} = 2,00\ g \times (1\ mol/132,16\ g) = 0,0151\ mol$;
$x = 1,09/(1,09 + 0,0151) = 0,986$; $P = (0,986)(5,3\ kPa) = 5,2\ kPa$

8.11B $\Delta T_f = k_f m = (39{,}7\ K\cdot kg\cdot mol^{-1})(0{,}050\ mol\cdot kg^{-1}) = 1{,}99\ K = 1{,}99°C$; $T_f = 179{,}8°C - 1{,}99°C = 177{,}8°C$

8.12B $i = 1$, porque a sacarose não é um eletrólito e não se dissocia; $\Pi = (1)(0{,}08206\ L\cdot atm\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})\ (298\ K)(0{,}120\ mol\cdot L^{-1}) = 2{,}93\ atm$

8.13B molalidade $= 0{,}51\ K/39{,}7\ kg\cdot K\cdot mol^{-1} = 0{,}0128\ mol\cdot kg^{-1}$; $n_{linalool} = 0{,}100\ kg \times (0{,}0128\ mol/1\ kg) = 1{,}28 \times 10^{-3}\ mol$; $M = 0{,}200\ g/(1{,}28 \times 10^{-3}\ mol) = 156\ g\cdot mol^{-1}$

8.14B $n = cV = [2{,}11\ kPa/(1)(8{,}3145\ L\cdot kPa\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\ (293\ K)] \times 0{,}175\ L = 1{,}52 \times 10^{-4}\ mol$; massa molar $= 1{,}50\ g/(1{,}52 \times 10^{-4}\ mol) = 9{,}90 \times 10^3\ g\cdot mol^{-1}$, ou $9{,}90\ kg\cdot mol^{-1}$

8.15B Massas iguais; portanto, considere 50 g de cada um.
$n(C_6H_6 = 50\ g/(78{,}11\ g\cdot mol^{-1}) = 0{,}640\ mol$;
$n(CH_3C_6H_5 = 50\ g/(92{,}13\ g\cdot mol^{-1}) = 0{,}543\ mol$;
$x_{C_6H_6} = 0{,}640/(0{,}640 + 0{,}543) = 0{,}541$; $x_{CH_3C_6H_5} = 0{,}543/(0{,}640 + 0{,}543) = 0{,}459$; $P_{total} = (0{,}541)(94{,}6\ Torr) + (0{,}459)(29{,}1\ Torr) = 64{,}5\ Torr$.

8.16B (a) $P = (0{,}500)(94{,}6\ Torr) + (0{,}500)(29{,}1\ Torr) = 61{,}8\ Torr$; (b) $x_{C_6H_6,vap} = [(0{,}500)(94{,}6\ Torr)/61{,}8\ Torr] = 0{,}765$, $x_{CH_3C_6H_5,vap} = 1 - 0{,}765 = 0{,}235$

TP4.1B HCl é a fase móvel. Os valores relativos do fator de capacidade k estarão na ordem inversa das solubilidades: $CuCl_2 < CoCl_2 < NiCl_2$.

Capítulo 9

9.1B $K = (P_{SO_2})^2(P_{H_2O})^2/(P_{H_2S})^2(P_{O_2})^3$

9.2B $K = 1/(P_{O_2})^5$

9.3B $\Delta G_r = 4{,}73\ kJ\cdot mol^{-1} + (8{,}3145\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})(298\ K) \times \ln[(2{,}10)^2/0{,}80] \times 1\ kJ/10^3\ J = +8{,}96\ kJ\cdot mol^{-1}$; $\Delta G > 0$. Portanto, a reação prossegue na direção dos reagentes.

9.4B $\Delta G_r° = 2\Delta G_f°(NO_2(g)) - \Delta G_f°(O_2(g)) - 2\Delta G_f°(NO(g)) = 2(51{,}31) - [0 + 2(86{,}55)]\ kJ\cdot mol^{-1} = -70{,}48\ kJ\cdot mol^{-1}$; $\ln K = -(-70{,}48 \times 10^3\ J\cdot mol^{-1})/(8{,}3145\ kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} \times 298\ K) = 28{,}45$; $K = 2{,}3 \times 10^{12}$

9.5B $K = (P_{O_2})^3/(P_{O_3})^2$; $K_c = [O_2]^3/[O_3]^2$

9.6B $K_c = K(P°/RTc°)^{\Delta n}$, $\Delta n = 2 - 1 = +1$
$K_c = K(12{,}03\ K/T) = (47{,}9)[(12{,}03\ K)/(400\ K)] = 1{,}44$

9.7B $K_c = (7{,}3 \times 10^{-13})^{1/2} = 8{,}5 \times 10^{-7}$

9.8B $52\ kPa \times (1\ bar)/(10^2\ kPa) = 0{,}52\ bar$; $K = 3{,}4 \times 10^{-21} = (P_{NO})^2/(0{,}52)^2$; $P_{NO} = 3{,}0 \times 10^{-11}$ bar, ou $3{,}0 \times 10^{-6}$ Pa

9.9B $Q = (P_{NO_2})_0^{\,2}/(P_{N_2O_4})_0 = (1{,}2)^2/2{,}4 = 0{,}60$;
$K = 0{,}98$ e, então, $Q < K = 0{,}98$ e P_{NO_2} aumentará.

9.10B $K = \dfrac{(2x)^2(x)}{(0{,}012 - 2x)^2} = 3{,}5 \times 10^{-32}$; $\dfrac{4x^3}{(0{,}012)^2} = 3{,}5 \times 10^{-32}$; $x = 1{,}1 \times 10^{-12}$. No equilíbrio: $P_{HCl} = 0{,}012$ bar; $P_{HI} = 2{,}2 \times 10^{-12}$ bar; $P_{Cl_2} = 1{,}1 \times 10^{-12}$ bar; um pouco de I_2 sólido também permanece.

9.11B $K = \dfrac{(P_{ClF})^2}{P_{Cl_2}P_{F_2}} = 20$; $Q = \dfrac{(0{,}100)^2}{(0{,}100)(0{,}200)} = 0{,}5 < K$

$$K = 20 = \frac{(0{,}100 + 2x)^2}{(0{,}200 - x)(0{,}100 - x)};\ x = 0{,}0750$$

$P_{ClF} = 0{,}100 + 2x = 0{,}250$ bar

9.12B O equilíbrio tende a deslocar-se na direção (a) dos produtos; (b) dos produtos; (c) dos reagentes.

9.13B $Q = \dfrac{(1{,}30)^2}{(.080)(.050)^3} = 1{,}7 \times 10^5$; $Q < K$.

Inicialmente, $P_{NH_3} = \frac{1}{2}(2{,}60\ bar) = 1{,}30$ bar.

	N_2	H_2	NH_3
inicial	0,080	0,050	1,30
mudança	$-x$	$-3x$	$+2x$
equilíbrio	$0{,}080 - x$	$0{,}050 - 3x$	$1{,}30 + 2x$

$$K = \frac{(1{,}30 + 2x)^2}{(0{,}080 - x)(0{,}050 - 3x)^3} = 6{,}8 \times 10^5;$$

$x = 5{,}86 \times 10^{-3}$ bar
$P_{N_2} = 0{,}074$ bar; $P_{NH_3} = 1{,}31$ bar; $P_{H_2} = 0{,}032$ bar

9.14B A compressão só afeta as espécies na fase gás. Na reação direta, 1 mol de $CO_2(g)$ combina-se para formar uma espécie em solução em água. Portanto, a compressão favorece a formação de $H_2CO_3(aq)$.

9.15B $\Delta H_r° = 2\,\Delta H_f°\,(CO_2,g) - 2\,\Delta H_f°\,(CO_2,g) - \Delta H_f°\,(O_2,g)$
$= 2(-393{,}51\ kJ\cdot mol^{-1}) - 2(-110{,}53\ kJ\cdot mol^{-1}) - 0$
$= -565{,}96\ kJ\cdot mol^{-1}$

A reação é exotérmica; portanto, o abaixamento da temperatura desloca a reação na direção dos produtos. CO_2 é favorecido.

9.16B $\Delta H_r° = \Delta H_f°\,(Cl_2,g) + \Delta H_f°\,(PCl_3,g) - \Delta H_f°\,(PCl_5,g)$
$= 0 + (-287{,}0\ kJ\cdot mol^{-1}) - (-374{,}9\ kJ\cdot mol^{-1})$
$= +87{,}9\ kJ\cdot mol^{-1}$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{87{,}9 \times 10^3\ J\cdot mol^{-1}}{8{,}3145\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\left[\frac{1}{523\ K} - \frac{1}{800\ K}\right] = 7{,}0$$

Capítulo 10

10.1B (a) H_3O^+ tem mais um H^+ do que H_2O; logo, o ácido conjugado de H_2O é H_3O^+. (b) NH_2 tem menos um H^+ do que NH_3; logo, a base conjugada de NH_3 é NH_2^-.

10.2B (a) Ácidos de Brønsted: $NH_4^+(aq)$, $H_2CO_3(aq)$;
Bases de Brønsted: $HCO_3^-(aq)$, $NH_3(aq)$. (b) Ácidos de Lewis: $H^+(aq)$; Bases de Lewis: $NH_3(aq)$, $HCO_3^-(aq)$.

10.3B (a) $[H_3O^+] = (1{,}0 \times 10^{-14})/(2{,}2 \times 10^{-3}) = 4{,}5 \times 10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}$; (b) $[OH^-] = [NaOH] = 2{,}2 \times 10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$

10.4B $[OH^-] = [NaOH] = 0{,}077\ mol\cdot L^{-1}$; $[H_3O^+] = (1{,}0 \times 10^{-14})/(0{,}077) = 1{,}30 \times 10^{-13}\ mol\cdot L^{-1}$; $pH = -\log(1{,}3 \times 10^{-13}) = 12{,}89$

10.5B $[H_3O^+] = 10^{-8{,}2} = 6{,}3 \times 10^{-9}\ mol\cdot L^{-1}$

10.6B A base conjugada de HIO_3 é IO_3^-; $pK_b = 14{,}00 - pK_a = 14{,}00 - 0{,}77 = 13{,}23$.

10.7B (a) $1{,}8 \times 10^{-9} = K_b(C_5H_5N) < K_b(NH_2NH_2) = 1{,}7 \times 10^{-6}$; portanto, NH_2NH_2 é a base mais forte.
(b) Da parte a, $K_a(C_5H_5NH^+) > K_a\ (NH_2NH_3^+)$; portanto, $C_5H_5NH^+$ é o ácido mais forte.
(c) $1{,}7 \times 10^{-1} = K_a(HIO_3) > K_a(HClO_2) = 1{,}0 \times 10^{-2}$; portanto, HIO_3 é o ácido mais forte.
(d) $K_b\ (HSO_3^-) = 1{,}0 \times 10^{-14}/1{,}5 \times 10^{-2} = 6{,}7 \times 10^{-13}$; $6{,}7 \times 10^{-13} = K_b(HSO_3^-) < K_b(ClO_2^-) = \dfrac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 1{,}0 \times 10^{-12}$; portanto, ClO_2^- é a base mais forte.

10.8B $CH_3COOH < CH_2ClCOOH < CHCl_2COOH$. (A eletronegatividade de Cl é maior do que a de H. Portanto, a acidez aumenta quando o número de átomos de cloro ligados aumenta.)

10.9B $K_a = 1,4 \times 10^{-3} = x^2/(0,22 - x)$; temos de usar uma equação do segundo grau: $x^2 + (1,4 \times 10^{-3})x - 3,1 \times 10^{-4} = 0$; $x = 1,7 \times 10^{-2} = [H_3O^+]$; pH = 1,77.

10.10B $[H_3O^+] = 10^{-2,35} = 4,5 \times 10^{-3}$; $K_a = (4,5 \times 10^{-3})^2/(0,50 - 4,5 \times 10^{-3}) = 4,1 \times 10^{-5}$

10.11B $1,0 \times 10^{-6} = x^2/(0,012 - x) \approx x^2/0,012$; $x = 1,1 \times 10^{-4} = [OH^-]$; pOH = 3,96; pH = 14,00 − 3,96 = 10,04. Percentagem protonada = $[(1,1 \times 10^{-4})/0,012] \times 100 = 0,92\%$.

10.12B (a) CO_3^{2-} é a base conjugada de HCO_3^-, que é um ácido fraco. Portanto, a solução em água é básica. (b) $K_a(Al(H_2O)_6^{3+}) = 1,4 \times 10^{-5}$; portanto, a solução é ácida. (c) K^+ é um "cátion neutro" e NO_3^- é a base conjugada de um ácido forte; portanto, a solução em água é neutra.

10.13B $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$; $K_b(NH_3) = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_a(NH_4^+) = (1,0 \times 10^{-14})/(1,8 \times 10^{-5}) = 5,6 \times 10^{-10}$; $K_a = 5,6 \times 10^{-10} = x^2/(0,10 - x) \approx x^2/0,10$, $x = 7,5 \times 10^{-6}$; pH = −log $(7,5 \times 10^{-6}) = 5,12$

10.14B $F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$; $K_a(HF) = 3,5 \times 10^{-4}$ $K_b(F^-) = (1,0 \times 10^{-14})/(3,5 \times 10^{-4}) = 2,9 \times 10^{-11}$; $K_b = 2,9 \times 10^{-11} = x^2/(0,020 - x) \approx x2/0,020$; $x = 7,56 \times 10^{-7}$; pOH = 6,12; pH = 14,00 − 6,12 = 7,8

10.15B $pK_{a1}(H_3PO_4) = 2,12$; $pK_{a2}(H_3PO_4) = 7,21$; pH = $\frac{1}{2}(2,12 + 7,21) = 4,66$

10.16B $[Cl^-] = 0,50$ mol·L^{-1}; $^+NH_3CH_2COOH(aq) +$

$H_2O(l) \rightleftharpoons NH_2CH_2COOH(aq) + H_3O^+(aq)$,

$K_{a1} = 4,5 \times 10^{-3}$; $NH_2CH_2COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$

$NH_2CH_2CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$, $K_{a2} = 1,7 \times 10^{-10}$;

$K_{a1} = 4,5 \times 10^{-3} = x^2/(0,50 - x)$; temos de resolver a equação do segundo grau $x^2 + (4,5 \times 10^{-3})\,x - 0,00225 = 0$.

$x = 0,045$ mol·L^{-1} $= [H_3O^+] = [NH_2CH_2COOH]$; $[^+NH_3CH_2COOH] = 0,50 - 0,045$ mol·L^{-1} = 0,45 mol·L^{-1}. $K_{a2} = 1,7 \times 10^{-10} = 0,045x/0,045$; $x = 1,7 \times 10^{-10} = [NH_2CH_2CO_2^-]$; $[OH^-] = K_w/[H_3O^+] = (1,0 \times 10^{-14})/0,045 = 2,2 \times 10^{-13}$ mol·L^{-1}

Concentrações de todas as espécies: $[Cl^-] = 0,50$ mol·L^{-1}; $[^+NH_3CH_2COOH] = 0,45$ mol·L^{-1}; $[H_3O^+] = 0,045$ mol·L^{-1}; $[NH_2CH_2COOH] = 0,045$ mol·L^{-1}; $[NH_2CH_2CO_2^-] = 1,7 \times 10^{-10}$ mol·L^{-1}; $[OH^-] = 2,2 \times 10^{-13}$ mol·L^{-1}.

10.17B $[H_3O^+]^2 + [NaOH]_{inicial}[H_3O^+] - K_w = 0$; $x^2 + (2,0 \times 10^{-7})x - (1,0 \times 10^{-14}) = 0$; $[H_3O^+] = x = 4,1 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}; pH = −log $(4,1 \times 10^{-8}) = 7,38$

10.18B $K_a(HIO) = 2,3 \times 10^{-11}$; $[H_3O^+] = [(1,0 \times 10^{-14}) + (2,3 \times 10^{-11}) \times (1,0 \times 10^{-2})]^{1/2}$; $[H_3O^+] = 4,9 \times 10^{-7}$; pH = 6,31

Capítulo 11

11.1B $K_a = (1,0 \times 10^{-14})/(1,8 \times 10^{-5}) = 5,6 \times 10^{-10}$; pH = −log$(5,6 \times 10^{-10})$ + log (0,030/0,040) = 9,13

11.2B $[CH_3\,CO_2^-] = 0,040 - 0,020 = 0,020$ mol·L^{-1}; $[CH_3COOH] = 0,080 + 0,020 = 0,100$ mol·L^{-1}; pH = 4,75 + log (0,020/0,100) = 4,05; $pH_{final} - pH_{inicial} = 4,05 - 4,45 = -0,4$ (uma diminuição de 0,4)

11.3B $(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$, porque o $pK_a = 9,81$, que é próximo de 10.

11.4B pH − $pK_a = 3,50 - 4,19 = -0,69$; $[C_6H_5CO_2^-]/[C_6H_5COOH] = 10^{-0,69} = 0,20$

11.5B quantidade de H_3O^+ adicionada $= 0,012\text{ L} \times \dfrac{0,340\text{ mol}}{1\text{ L}}$ = 0,004 08 mol; quantidade de OH^- que permanece = 0,006 25 − 0,004 08 mol = 0,002 17 mol; $[OH^-]$ = 0,002 17 mol/(0,0120 + 0,0250) L = 0,0586 mol·L^{-1}; pOH = 1,232; pH = 14,00 − 1,232 = 12,77

11.6B quantidade inicial de $NH_3 = 0,025\text{ L} \times (0,020$ mol·L$^{-1}) = 5,0 \times 10^{-4}$ mol; volume de HCl adicionado $= (5,0 \times 10^{-4}$ mol$)/(0,015$ mol·L$^{-1}) = 0,0333$ L; $[NH_4^+] = (5,0 \times 10^{-4}$ mol$)/(0,033\,33 + 0,025\,00)$ L = 0,0086 mol·L^{-1}; $K_a = [H_3O^+][NH_3]/[NH_4^+] = 5,6 \times 10^{-10} = (x)^2/(0,0086 - x) \approx x^2/0,0086$; $[H_3O^+] = x = 2,2 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}; pH = 5,66

11.7B volume final da solução = 25,00 + 15,00 mL = 40,00 mL; quantidade de HCO_2^- formado = quantidade de OH^- adicionado = (0,150 mol·L^{-1}) × (15,00 mL) = 2,25 mmol; quantidade de HCOOH que permanece = 2,50 − 2,25 mmol = 0,25 mmol; $[HCOOH] = (0,25 \times 10^{-3}$ mol$)/(0,040\,00$ L$)$ = 0,062 mol·L^{-1}; $[HCO_2^-] = (2,25 \times 10^{-3}$ mol$)/(0,04000$ L$)$ = 0,0562 mol·L^{-1}; pH = 3,75 + log (0,0562/0,0062) = 4,71

11.8B (a) quantidade de $H_3PO_4 = (0,030$ L$)(0,010$ mol·L$^{-1}) = 3,0 \times 10^{-4}$ mol; no primeiro ponto estequiométrico, quantidade inicial de H_3PO_4 = quantidade de NaOH adicionada; volume de NaOH $= 3,0 \times 10^{-4}$ mol/0,020 mol·L^{-1} = 0,015 L, ou 15 mL. (b) 2(15 mL) = 30. mL.

11.9B (0,020 L)(0,100 mol·L^{-1}) = 0,0020 mol H_2S; (0,0020 mol)/(0,300 mol·L^{-1}) = 0,0067 L, or 6,7 mL NaOH no primeiro ponto estequiométrico e 2 × 6,7 mL = 13,4 mL no segundo ponto estequiométrico. (a) Antes do primeiro ponto estequiométrico; $H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq)$; as espécies principais presentes são Na^+, H_2S, e HS^-. (b) No segundo ponto estequiométrico, o equilíbrio primário é $S^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + OH^-(aq)$; as espécies presentes são Na^+ and S^{2-} (também HS^- e OH^- porque S^{2-} tem um K_b relativamente grande).

11.10B $K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = (8,8 \times 10^{-7})^2 = 7,7 \times 10^{-13}$

11.11B $K_{sp} = [Pb^{2+}][F^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$; $3,7 \times 10^{-8} = 4s^3$; $s = 2,1 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}

11.12B In 0,10 M $CaBr_2(aq)$, $[Br^-] = 2(0,10$ mol·L$^{-1}) = 0,20$ mol·L^{-1}; $s = [Ag^+] = K_{sp}/[Br^-] = (7,7 \times 10^{-13})/(0,20) = 3,8 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}

11.13B $[Ba^{2+}] = (1,0 \times 10^{-3}$ mol·L$^{-1})(100$ mL/300 mL$) = 3,3 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}; $[F^-] = (1,0 \times 10^{-3}$ mol·L$^{-1}) \times (200$ mL/300 mL$) = 6,7 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}. $Q_{sp} = (3,3 \times 10^{-4})(6,7 \times 10^{-4})^2 = 1,5 \times 10^{-10} < K_{sp} = 1,7 \times 10^{-6}$; portanto, não se forma precipitado de BaF_2.

11.14B Para que $PbCl_2$ precipite, $[Cl^-] = (K_{sp}/[Pb^{2+}])^{1/2} = (1,6 \times 10^{-5}/0,020)^{1/2} = 2,8 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Para que AgCl precipite, $[Cl^-] = (K_{sp}[Ag^+]) = (1,6 \times 10^{-10}/0,0010) = 1,6 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}. Portanto, AgCl precipita primeiro em $[Cl^-] = 1,6 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, e, então, $PbCl_2$ precipita em $[Cl^-] = 2,8 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}.

11.15B $CuS(s) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$

$K = (1,3 \times 10^{-36}) \times (1,2 \times 10^{13}) = 1,6 \times 10^{-23}$;

$K = [Cu(NH_3)_4^{2+}][S^{2-}]/[NH_3]^4 = 1,6 \times 10^{-23} = x^2/(1,2 - 4x)^4 \approx x^2/(1,2)^4$; $x/(1,2)^2 = 4,0 \times 10^{-12}$; $x = [S^{2-}] = 5,8 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}

Capítulo 12

12.1B redução: $(8\,H^+ + MnO_4^- + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O) \times 2$; oxidação: $(H_2O + H_2SO_3 \longrightarrow HSO_4^- + 2\,e^- + 3\,H^+) \times 5$; reação total: $H^+(aq) + 2\,MnO_4^-(aq) + 5\,H_2SO_3(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 5\,HSO_4^-(aq) + 3\,H_2O(l)$

12.2B oxidação: $(3\,I^- \longrightarrow I_3^- + 2\,e^-) \times 8$; redução: $9\,H_2O + 16\,e^- + 3\,IO_3^- \longrightarrow I_3^- + 18\,OH^-$; reação total: $3\,H_2O(l) + IO_3^-(aq) + 8\,I^-(aq) \longrightarrow 3\,I_3^-(aq) + 6\,OH^-(aq)$

12.3B As semi-reações da bateria de prata estão na Tabela 12.2. Dessas semi-reações, $n = 2$. $\Delta G = -(2)(9{,}6485 \times 10^4\ \text{C·mol}^{-1})(1{,}6\ \text{V}) = -3{,}09 \times 10^5\ \text{C·V·mol}^{-1} = -310.\ \text{kJ·mol}^{-1}$.

12.4B $Mn(s)|Mn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq), Cu^{+}(aq)|Pt(s)$

12.5B (a) esquerda: $2\,Hg(l) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^-$
direita: $2\,e^- + Hg_2(NO_3)_2(aq) \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,NO_3^-(aq)$
reação: $2\,HCl(aq) + Hg_2(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\,HNO_3$ (b) Sim.

12.6B $E(Pb^{2+}/Pb) = E(\text{cell}) + E(Fe^{2+}/Fe) = 0{,}31\ \text{V} + (-0{,}44\ \text{V}) -0{,}13\ \text{V}$

12.7B $Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$, $E_1° = +1{,}51$ V;
$Mn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mn(s)$, $E_2° = -1{,}18$ V; semi-reação total:
$Mn^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Mn(s)$, $E_3° = ?$

$$E_3° = \frac{n_1E_1° + n_2E_2°}{n_3}$$
$$= \frac{(1\ \text{mol})(1{,}51\ \text{V}) + (2\ \text{mol})(-1{,}18\ \text{V})}{3\ \text{mol}}$$
$$= -0{,}28\ \text{V}$$

12.8B $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-$, $E° = +0{,}40$ V; $Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-$, $E° = +1{,}36$ V. Sim, Cl_2 (g) pode oxidar H_2O a $O_2(g)$ em solução básica porque a semi-reação de redução de Cl_2 tem um potencial padrão mais positivo do que a semi-reação de redução de O_2.

12.9B semi-reação de oxidação: $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$, $E° = +0{,}34$ V;
semi-reação de redução: $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$, $E° = +0{,}80$;
reação total: $Cu(s) + 2\,Ag^{2+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$
$E° = +0{,}46$ V. Portanto, Ag^+ é o agente oxidante mais forte.
Diagrama da célula: $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$

12.10B $Cd(OH)_2 + 2\,e^- \longrightarrow Cd + 2\,OH^-$, $E° = -0{,}81$V;
$Cd^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cd$, $E° = -0{,}40$ V; reação total:
$Cd(OH)_2(s) \longrightarrow Cd^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$; $E° = -0{,}41$ V.
$\ln K_{sp} = (2)(-0{,}41\ \text{V})/0{,}025693\ \text{V} = -31{,}92$;
$K_{sp} = 1{,}4 \times 10^{-14}$.

12.11B reação da célula: $Ag^+(aq, 0{,}010\ \text{mol·L}^{-1}) \longrightarrow Ag^+(aq, 0{,}0010\ \text{mol·L}^{-1})$, E° = 0,0 V, $n = 1$. $E = 0{,}0\ \text{V} - 0{,}025693\ \text{V}\ \ln(0.0010/0.010) = +0{,}059$ V.

12.12B As semi-reações de redução são: $Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$ $E° = +1{,}09$ V; $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$ $E = +0{,}82$ V em pH = 7; $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2(g)$, $E° = 0{,}00$ V. Produto no catodo: H_2; produto no anodo: O_2 e Br_2.(Podemos predizer que H_2O vai se oxidar e não Br^-. Entretanto, como o sobrepotencial da produção de oxigênio é alto, bromo também poderá se formar.)

12.13B 12,0 mol e^- × (1 mol Cr)/(6 mol e^-) = 2 mol Cr

12.14B
$$m(\text{Cr}) = \frac{(6{,}20\ \text{C·s}^{-1})(6{,}00 \times 3600\ \text{s})}{9{,}6485 \times 10^4\ \text{C·(mol e}^-)^{-1}} \times \frac{1\ \text{mol Cr}}{6\ \text{mol e}^-} \times \frac{52{,}00\ \text{g Cr}}{1\ \text{mol Cr}} = 12{,}0\ \text{g Cr}$$

12.15B
$$12{,}00\ \text{g Cr} \times \frac{1\ \text{mol Cr}}{52{,}00\ \text{g Cr}} \times \frac{6\ \text{mol e}^-}{1\ \text{mol Cr}} = 1{,}385\ \text{mol e}^-$$
$$t = \frac{(1{,}385\ \text{mol e}^-)(9{,}6485 \times 10^4\ \text{C·mol}^{-1})}{6{,}20\ \text{C·s}^{-1}} \times \frac{1\ \text{h}}{3600\ \text{s}} = 5{,}99\ \text{h}$$

12.16B (b) Zinco. Ele é o único metal com um potencial padrão (+0,76 V) superior ao do ferro (+0,44 V); logo, é o único que se oxida mais facilmente do que o ferro.

Capítulo 13

13.1B velocidade média de desaparecimento Hb = $\{-[(8{,}0 \times 10^{-7}) - (1{,}2 \times 10^{-6})]\ \text{mmol·L}^{-1}/0{,}10\ \mu\text{s}\} = 4 \times 10^{-6}\ \text{mmol·L}^{-1}\text{·}\mu\text{s}^{-1}$

13.2B (a) $\frac{1}{2}(5{,}0 \times 10^{-3})(\text{mmol HI})\text{·L}^{-1}\text{·s}^{-1} = 2{,}5 \times 10^{-3}\ (\text{mmol H}_2)\text{·L}^{-1}\text{·s}^{-1}$; (b) velocidade média única = $\Delta H_2/dt = \Delta I_2/dt = -\frac{1}{2}(\Delta HI/dt) = 2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mmol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}$

13.3B (a) primeira ordem em C_4H_9Br; ordem zero em OH^-; (b) primeira ordem total; (c) s^{-1}

13.4B velocidade = $k[CO]^m\,[Cl_2]^n$. velocidade (2)/velocidade (1) = $0{,}241/0{,}121 = (0{,}24/0{,}12)^m(0{,}20/0{,}20)^n$; $2 = 2^m$; $m = 1$. velocidade(3)/velocidade(2) = $0{,}682/0{,}241 = (0{,}24/0{,}24)^m(0{,}40/0{,}20)^n$; $2{,}8 = 2^n$; $n = \log 2{,}8/\log 2 = 1{,}5$. Portanto, velocidade = $k\,[CO][Cl_2]^{3/2}$. Do experimento 1,
$$k = \frac{0{,}121\ \text{mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}}{(0{,}12\ \text{mol·L}^{-1})(0{,}20\ \text{mol·L}^{-1})^{3/2}}$$
$$= 11\ \text{L}^{3/2}\text{·mol}^{-3/2}\text{·s}^{-1}$$

13.5B $[C_3H_6]_t = [C_3H_6]_0\,e^{-kt} = (0{,}100\ \text{mol·L}^{-1})\,e^{-(6{,}7\times10^{-4}\,\text{s}^{-1})(200\,\text{s})} = 0{,}087\ \text{mol·L}^{-1}$

13.6B Um gráfico de ln $(CH_3N_2CH_3)$ contra o tempo é linear, mostrando que a reação deve ser de primeira ordem. $k = 3{,}60 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$.

13.7B A reação é de primeira ordem com $k = 6{,}7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ em 500°C.
$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[C_3H_6]_0}{[C_3H_6]_t}$$
$$= \frac{1}{6{,}7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}}\ln\left(\frac{1{,}0\ \text{mol·L}^{-1}}{0{,}005\ \text{mol·L}^{-1}}\right)$$
$$= 7{,}9 \times 10^3\ \text{s} = 2{,}2\ \text{h}$$

13.8B A reação é de primeira ordem com $k = 5.5 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ em 973 K. (a) $t_{1/2} = (\ln 2)/k = (\ln 2)/(5{,}5 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1})\ 1{,}3 \times 10^3\ \text{s} = 21$ min. (b) Para que a concentração caia a um dezesseis avos do valor inicial são necessárias quatro meias-vidas e, portanto, $t = 4t_{1/2} = 4 \times 21$ min = 84 min.

13.9B $k = \ln 2/(2{,}4 \times 10^4\ \text{y})$; $t = [(2{,}4 \times 10^4\ \text{y})/\ln 2]\ \ln(1{,}0/0{,}20) = 5{,}6 \times 10^4$ y

13.10B (a) bimolecular (dois reagentes); (b) unimolecular (um reagente)

13.11B velocidade $\text{total}_{\text{desaparecimento de B}} = k_1[H_2A][B] + k_2[HA^-][B] - k_1'[HA^-][BH^+]$
velocidade $\text{total}_{\text{formação de HA}^-}$
$k_1[H_2A][B] - k_1'[HA^-][BH^+] - k_2[HA^-][B] = 0$
$$[HA^-] = \frac{k_1[H_2A][B]}{k_1'[BH^+] + k_2[B]}$$
Substituindo por $[HA^-]$:
velocidade $\text{total}_{\text{desaparecimento de B}}$
$$= k_1[H_2A][B] + \frac{k_2k_1[H_2A][B]^2}{k_1'[BH^+] + k_2[B]} - \frac{k_1'k_1[H_2A][B][BH^+]}{k_1'[BH^+] + k_2[B]}$$
$$= \frac{k_2k_1[H_2A][B]^2}{k_1'[BH^+]};\ \text{supondo que } k_2[B] \ll k_1'BH^+]$$
velocidade $\text{total}_{\text{desaparecimento de B}} = k[H_2A][B]^2[BH^+]^{-1}$;
$k = 2k_2k_1/k_1'$

13.12B
$$\ln\left(\frac{k'}{k}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$$
$$\ln\left(\frac{4{,}35}{3{,}00}\right) = \frac{E_a}{8{,}3145\ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}}\left(\frac{1}{291\ \text{K}} - \frac{1}{303\ \text{K}}\right)$$
$E_a = 2{,}3 \times 10^5\ \text{J·mol}^{-1} = 23\ \text{kJ·mol}^{-1}$

13.13B $\ln\left(\frac{k'}{k}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$

$$\ln\left(\frac{k'}{k}\right) = \frac{272\ \text{kJ·mol}^{-1}}{8{,}314 \times 10^{-3}\ \text{kJ·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}}\left(\frac{1}{773\ \text{K}} - \frac{1}{573\ \text{K}}\right) = -14{,}77$$

$k'/k = e^{-14{,}77}$; $k' = (6{,}7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1})(e^{-14{,}77}) = 2{,}6 \times 10^{-10}\ \text{s}^{-1}$

13.14B (a) O catalisador homogêneo muda o caminho da reação e, portanto, a lei de velocidade. (b) Como um catalisador não muda a termodinâmica da reação, um catalisador homogêneo não muda a constante de equilíbrio.

Capítulo 14

14.1B O alumínio forma um óxido anfotérico no qual ele tem estado de oxidação +3; portanto, o elemento é o alumínio.

14.2B O hidrogênio é um ametal e é um gás diatômico em temperatura normal. Ele tem eletronegatividade intermediária (χ = 2,2); logo, forma ligações covalentes em combinação com metais. Em contraste, os elementos do Grupo 1 são metais sólidos com eletronegatividades baixas que formam cátions em combinação com ametais.

14.3B A massa molar do potássio é menor do que a do césio. Assim, a mesma quantidade de O_2 pode ser obtida com uma massa menor de KO_2 do que com a massa maior de CsO_2.

14.4B Os compostos de cálcio são bons materiais de construção porque eles são rígidos. O cátion Ca^{2+} é pequeno e com muita carga. Essas características levam a interações fortes com seus vizinhos no estado sólido.

14.5B O ácido bórico age como um ácido de Lewis. O átomo de boro em $B(OH)_3$ tem um octeto incompleto e forma uma ligação ao aceitar um par isolado de elétrons de uma molécula de água, que age como base de Lewis. O complexo que se forma é um ácido de Brønsted fraco, em que o hidrogênio ácido é perdido pela molécula de água do complexo.

14.6B SiH_4 é um ácido de Lewis que pode reagir com a base de Lewis OH^-. CH_4 não é um ácido de Lewis porque o átomo C é muito menor do que o átomo Si e não tem orbitais *d* acessíveis para acomodar os pares de elétrons adicionados.

Capítulo 15

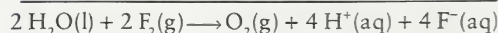
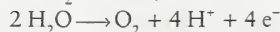
15.1B Suponha 1 L de solução.

$$\text{Molaridade} = 1\ \text{L solução} \times \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} \times \frac{1{,}7\ \text{g solução}}{1\ \text{mL solução}} \times \frac{85\ \text{g}\ H_3PO_4}{100\ \text{g solução}} \times \frac{1\ \text{mol}\ H_3PO_4}{97{,}99\ H_3PO_4} = 15\ \text{M}\ H_3PO_4$$

15.2B

$2\,(2\,e^- + F_2 \longrightarrow 2\,F^-)$

$2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$

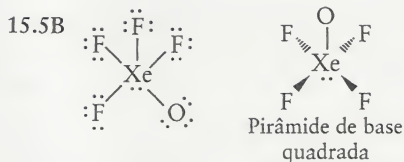
$2\,H_2O(l) + 2\,F_2(g) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,F^-(aq)$

$E° = 2{,}87 - 1{,}23\ \text{V} = +1{,}64\ \text{V}$

$\Delta G° = -(4\ \text{mol})(96{,}485\ \text{kC·mol}^{-1})(1{,}64\ \text{V}) = -633\ \text{kJ}$

15.3B O volume da solução é menor do que a soma dos volumes individuais porque as interações intermoleculars entre H_2SO_4 e H_2O são mais fortes do que as forças intermoleculares das moléculas H_2O entre si e das moléculas H_2SO_4 entre si.

15.4B A acidez dos oxoácidos de halogênios aumenta quando o número de oxidação do halogênio aumenta. Portanto, o ácido perbrômico $HBrO_4$, no qual Br tem o número de oxidação 7, é o ácido mais forte.

15.5B

Pirâmide de base quadrada

Capítulo 16

16.1B A densidade aumenta da esquerda para a direita em uma linha até que a camada *d* esteja cheia pela metade e, então, começa a decrescer. A densidade aumenta de cima para baixo em um grupo. Veja a Fig. 16.5.

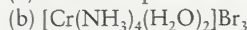
16.2B

oxidação: $2\,Hg(l) \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq) + 2\,e^-$

redução: $4\,H^+(aq) + NO_3^-(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(aq) + 2\,H_2O$

reação total: $6\,Hg(l) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow 3\,Hg_2^{2+}(aq) + 2\,NO(aq) + 4\,H_2O$

$E° = 0{,}96\ \text{V} - 0{,}79\ \text{V} = +0{,}17\ \text{V}$

16.3B (a) sulfato de pentaaminabromocobalto(III); (b) $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$

16.4B A razão de $CrCl_3·6H_2O$ para Cl é 1:3, portanto, o isômero $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ é o que está presente.

16.5B (a) NCS^- é substituído por SCN^-; portanto, os compostos são isômeros de ligação. (b) H_2O foi trocado por Cl^-; portanto, os compostos são isômeros hidratos.

16.6B (a) aquiral; (b) quiral; (c) aquiral; (d) quiral, não há pares de enantiômeros.

16.7B $\Delta_O = hc/\lambda = [(6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s}) \times (2{,}998 \times 10^8\ \text{m·s}^{-1})/(305 \times 10^{-9}\ \text{nm})] \times 1\ \text{kJ}/10^3\ \text{J} = 392\ \text{kJ·mol}^{-1}$

16.8B (a) Ligantes de campo forte tem grande Δ_O. A configuração é $t_{2g}^{6}e_g^{1}$ e existe um elétron desemparelhado. (b) Ligantes de campo fraco tem pequeno Δ_O. A configuração é $t_{2g}^{5}e_g^{2}$ e existem três elétrons desemparelhados.

16.9B O ligante en é um ligante de campo forte e H_2O é um ligante de campo fraco. Entretanto, como Ni^{2+} tem oito elétrons *d*, ele é um complexo d^8 e não existe orbital e_g vazio. Assim, $[Ni(en)_3]^{2+}$ e $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ tem configuração $t_{2g}^{6}e_g^{2}$ e são paramagnéticos.

Capítulo 17

17.1B (a) $^{232}_{90}Th \longrightarrow {}^{A}_{Z}E + {}^{4}_{2}\alpha$; $A = 232 - 4 = 228$; $Z = 90 - 2 = 88$; portanto $^{228}_{88}Ra$ é produzido.

(b) $^{228}_{88}Ra \longrightarrow {}^{A}_{Z}E + {}^{0}_{-1}e$; $A = 228 - 0 = 228$; $Z = 88 - (-1) = 89$; portanto $^{228}_{89}Ac$ é produzido.

17.2B (a) $^{55}_{26}Fe + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{A}_{Z}E$; $A = 55 + 0 = 55$; $Z = 26 + (-1) = 25$; portanto, $^{55}_{25}Mn$ é produzido.

(b) $^{11}_{6}C \longrightarrow {}^{A}_{Z}E + {}^{0}_{+1}e$; $A = 11 - 0 = 11$; $Z = 6 - 1 = 5$; portanto $^{11}_{5}B$ é produzido.

17.3B (c); $^{148}_{58}Cs$ é rico em nêutrons (na faixa azul) e portanto deve produzir emissões β que convertem um nêutron em um próton para adquirir estabilidade.

17.4B (a) Balanceie o número de massa: 257 + 4 (1) − 250 = 11; balanceie o número atômico: 103 + 4 (0) − 98 = 5; o nuclídeo que falta é $^{11}_{5}B$. (b) Balanceie o número de massa: 254 + 4 (1) − 12 = 246; balanceie o número atômico: 102 + 4 (0) − 6 = 96; o nuclídeo que falta é $^{246}_{96}Cm$.

17.5B $m = (5{,}0\ \mu g)\ e^{-(3{,}3\times 10^{-7} y^{-1})\times(1{,}0\times 10^{6} y)} = 3{,}6\ \mu g$

17.6B $t = -[(5{,}73 \times 10^3\ y)/\ln 2] \times \ln [(1{,}4 \times 10^4)/(18\ 400)] = 2{,}3 \times 10^3\ y$

17.7B $\Delta m = [(235{,}0439\ u) - 92(1{,}0078\ u) - 143(1{,}0087\ u)] \times [(1{,}6605 \times 10^{-27}\ kg)/1\ u] = -3{,}1845 \times 10^{-27}\ kg$; $E_{lig} = |3{,}1845 \times 10^{-27}\ kg \times (3{,}00 \times 10^8\ m\cdot s^{-1})^2 \times [1\ eV/(1{,}60218 \times 10^{-19}\ J)] = 1{,}79 \times 10^9\ eV$

17.8B $\Delta m = [137{,}91\ u + 85{,}91\ u + 12(1{,}0087\ u) - (235{,}04\ u + 1{,}0087\ u)] \times [(1{,}6605 \times 10^{-27}\ kg)/1\ u] = -2{,}06 \times 10^{-28}$ kg por núcleo; $\Delta E = \left(\frac{1{,}0\ g}{235{,}0\ u} \times \frac{1\ kg}{10^3\ g} \times \frac{1\ u}{1{,}6605 \times 10^{-27}\ kg}\right) \times (-2{,}06 \times 10^{-28}\ kg) \times (3{,}00 \times 10^8\ m\cdot s^{-1})^2 = -4{,}75 \times 10^{10}\ J$

Capítulo 18

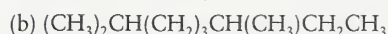
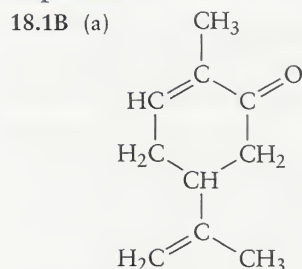
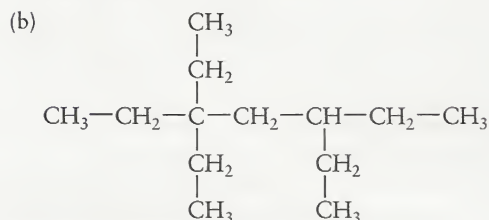
18.1B (a)

```
           CH3
           |
           C
        //   \   //O
      HC       C
      |        |
     H2C      CH2
        \    /
          CH
          |
          C
       //   \
     H2C     CH3
```

(b) $(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2CH_3$

18.2B (a) 4-etil-2-metil-hexano;

(b)

```
                 CH3
                 |
                 CH2
                 |
CH3—CH2—C—CH2—CH—CH2—CH3
                 |         |
                 CH2       CH2
                 |         |
                 CH3       CH3
```

18.3B (a) 4-etil-2-hexeno; (b)

```
    CH2
   /   \
 HC=====CH
```

18.4B $CH_3(CH_2)_2CH_2Br$; $CH_3CH_2CHBrCH_3$; $(CH_3)_2CHCH_2Br$; $(CH_3)_3CBr$

18.5B 27a é cis; 27b é trans.

18.6B (c) é quiral porque o segundo átomo C liga-se a quatro grupos diferentes.

18.7B (a) tem o ponto de ebulição mais alto porque tem cadeia mais longa do que (b) e, portanto, forças de London mais fortes.

18.8B CH_3CH_2Br

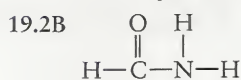
18.9B 1-etil-3,5-dimetil-2-propil-benzeno

Capítulo 19

19.1B (a) $HCO\underline{OH} + CH_3CH_2O\underline{H} \longrightarrow HCOOCH_2CH_3$ metanoato de etila;

(b) $CH_3O\underline{H} + CH_3(CH_2)_2COOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_2COOCH_3$

19.2B

```
    O   H
    ||  |
H—C—N—H
        ..
```

C: hibridação sp^2; N: hibridação sp^3

19.3B (a)

```
             H
             |
CH3—CH2—C—CH2—CH3
             |
             OH
```

3-Pentanol

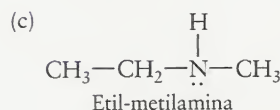
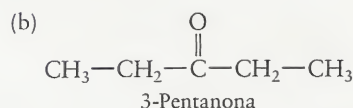
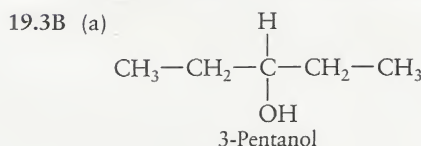
(b)

```
             O
             ||
CH3—CH2—C—CH2—CH3
```

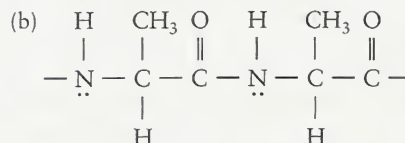
3-Pentanona

(c)

```
             H
             |
CH3—CH2—N—CH3
             ..
```

Etil-metilamina

19.4B (a) $CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$;

(b)

```
  H    CH3  O    H    CH3  O
  |    |    ||   |    |    ||
— N  — C  — C  — N  — C  — C —
  ..   |         ..   |
       H              H
```

19.5B Os monômeros A e B se alternam; portanto, o copolímero –ABABABAB– é um polímero alternado.

Apêndice 1

1B 250. g × (1 lb/453,59 g) × (16 oz/1 lb) = 8,82 oz

2B $(9{,}81\ m/s^2) \times (1\ km/10^3\ m) \times (3600\ s/1\ h)^2 = 1{,}27 \times 10^5\ km\cdot h^{-2}$

Exercícios de Número Ímpar

Fundamentos

A.1 (a) químico; (b) físico; (c) físico

A.3 A temperatura, a umidade e a evaporação da água são propriedades físicas. O amadurecimento das laranjas é uma mudança química.

A.5 (a) intensivo; (b) intensivo; (c) extensivo; (d) extensivo

A.7 $19,3\ g{\cdot}cm^{-3}$

A.9 $0,0427\ cm^3$

A.11 $35,9\ g{\cdot}cm^{-3}$. Os átomos não ocupam todo o espaço.

A.13 (a) $1,72\ g/cm^3$ (mais preciso); (b) $1,7\ g/cm^3$

A.15 32 J

A.17 $4,0 \times 10^3$ kJ; 150 m

A.19 6,0 J

A.21 (a) 65 J; (b) $1,3 \times 10^2$ J

A.23 $E_P = egh$; $g = e/4\pi\varepsilon_0 r^2$

A.25 27 eV. Parte da energia é energia cinética conservada.

A.27 Ambos podem ser escritos como $kg{\cdot}m^2{\cdot}s^{-2}$.

A.29 $0,8589\ g/cm^3$

B.1 $1,40 \times 10^{22}$ átomos

B.3 (a) A radiação pode atravessar uma folha de metal. (b) Toda a luz viaja à mesma velocidade; a velocidade mais lenta dá suporte ao modelo de partícula. (c) Essa observação dá suporte ao modelo de radiação. (d) Essa observação dá suporte ao modelo de partícula. A radiação eletromagnética não tem massa nem carga.

B.5 (a) $4,80 \times 10^{-10}$ esu; (b) 14 elétrons

B.7 (a) 5 p, 6 n, 5 e; (b) 5 p, 5 n, 5 e; (c) 15 p, 16 n, 15 e; (d) 92 p, 146 n, 92 e

B.9 (a) ^{194}Ir; (b) ^{22}Ne; (c) ^{51}V

B.11 (a) Todos eles têm a mesma massa. (b) Eles têm números diferentes de prótons, nêutrons e elétrons.

B.13 bromo-79, bromo-81

B.15 (a) 0,5359; (b) 0,4639; (c) 0,0002526; (d) 463,9 kg

B.17 (a) rubídio, metal do Grupo 1; (b) rádio, metal do grupo 2; (c) rutênio, metal do Grupo 8; (d) radônio ametal do Grupo 18

B.19 (a) Os, metal; (b) Tl, metal; (c) At, ametal

B.21 flúor, F, Z = 9, gás; cloro, Cl, Z = 17, gás; bromo, Br, Z = 35, líquido; iodo, *Z* = 53, sólido

B.23 (a) bloco *d*; (b) bloco *s*; (c) bloco *p*; (d) bloco *d*; (e) bloco *p*; (f) bloco *d*

C.1 (a) Um composto iônico é feito de íons. (b) Um composto molecular é feito de moléculas. Os compostos iônicos têm pontos de fusão mais elevados do que os sólidos feitos de moléculas.

C.3 $C_{12}H_{20}O_2$

C.5 (a) O césio é um metal do grupo 1. Ele forma íons Cs^+. (b) O iodo é um ametal do Grupo 17/VII e forma íons I^-. (c) O selênio é um ametal do Grupo 16/VI e forma íons Se^{2-}. (d) O cálcio é um metal do Grupo 2 e forma íons Ca^{2+}.

C.7 (a) $^4He^{2+}$ tem 2 prótons, 2 nêutrons e nenhum elétron. (b) $^{15}N^{3-}$ tem 7 prótons, 8 nêutrons e 10 elétrons. (C) $^{127}I^-$ tem 53 prótons, 74 nêutrons e 54 elétrons. (d) $^{80}Se^{2-}$ tem 34 prótons, 46 nêutrons e 36 elétrons.

C.9 (a) $^{19}F^-$; (b) $^{24}Mg^{2+}$; (c) $^{128}Te^{2-}$; (d) $^{86}Rb^+$

C.11 (a) íons Al^{3+}, íons Te^{2-} íons, Al_2Te_3; (b) íons Mg^{2+}, íons O^{2-}, MgO; (c) íons Na^+, íons S^{2-}, Na_2S; (d) íons Rb^+, íons I^-, RbI.

C.13 (a) composto molecular; (b) elemento; (c) composto iônico; (d) elemento; (e) composto molecular; (f) composto iônico

C.15 (a) Grupo 13; (b) alumínio, Al

C.17 Al_2O_3; $3,4\ g/cm^3$

D.1 (a) Al_2O_3; (b) $Sr_3(PO_4)_2$; (c) $Al_2(CO_3)_3$; (d) Li_3N

D.3 (a) fosfato de cálcio; (b) fluoreto de estanho(II), fluoreto estanoso; (c) óxido de vanádio(V); (d) óxido de cobre(I), óxido cuproso.

D.5 (a) TiO_2; (b) $SiCl_4$; (c) CS_2; (d) SF_4; (e) Li_2S; (f) SbF_5; (g) N_2O_5; (h) IF_7

D.7 (a) hexafluoreto de enxofre; (b) pentóxido de dinitrogênio; (c) triiodeto de nitrogênio; (d) tetrafluoreto de xenônio; (e) tribrometo de arsênio; (f) diódixo de cloro

D.9 (a) ácido clorídrico; (b) ácido sulfúrico; (c) ácido nítrico; (d) ácido acético; (e) ácido sulfuroso; (f) ácido fosfórico

D.11 (a) Na_2O; (b) K_2SO_4; (c) AgF; (d) $Zn(NO_3)_2$; (e) Al_2S_3

D.13 (a) sulfito de sódio; (b) óxido de ferro(III) ou óxido férrico; (c) óxido de ferro(II) ou óxido ferroso; (d) hidróxido de magnésio; (e) sulfato de níquel(II) hexa-hidratado; (f) pentacloreto de fósforo ou cloreto de fósforo(V); (g) di-hidrogenofosfato de crômio(III); (h) trióxido de diarsênio; (i) cloreto de rutênio(II)

D.15 (a) heptano; (b) propano; (c) pentano; (d) butano

D.17 (a) óxido de cobalto(III) mono-hidratado; $Co_2O_3{\cdot}H_2O$; (b) hidróxido de cobalto(II); $Co(OH)_2$

D.19 E = C; metano, carbeto de sódio

D.21 (a) hidreto de alumínio e lítio, iônico. (b) hidreto de sódio, iônico

D.23 (a) ácido telúrico; (b) arsenato de sódio; (c) seleneto de cálcio; (d) antimoniato de bário; (e) ácido arsênico; (f) telurato de cobalto(III)

D.25 (a) ácido butanóico; (b) 2,3-dimetil-butano; (c) 1,1-dicloropentano

E.1 (a) $1,0 \times 10^{-14}$ mol; (b) $3,2 \times 10^6$ anos

E.3 (a) $6,94\ g{\cdot}mol^{-1}$; (b) $6,96\ g{\cdot}mol^{-1}$

E.5 (a) $1,38 \times 10^{23}$ átomos O; (b) $1,26 \times 10^{22}$ fórmulas unitárias; (c) 0,146 mol H_2O

E.7 % ^{11}B = 73,8%; % ^{10}B = 26,2%

E.9 (a) 80. g de telúrio contêm mais mols de átomos do que 75 g de índio. (b) 15,0 g de P tem um pouco mais de átomos do

que 15,0 g de S. (c) Como as duas amostras têm o mesmo número de átomos, elas têm o mesmo número de mols, 0,0413 mol.

E.11 (a) $4{,}1 \times 10^2$ g Rh; (b) 63 g Rh

E.13 (a) 0,0981 mol Al_2O_3; $5{,}91 \times 10^{22}$ moléculas; (b) $1{,}30 \times 10^{-3}$ mol HF; $7{,}83 \times 10^{20}$ moléculas; (c) $4{,}56 \times 10^{-5}$ mol H_2O_2; $2{,}75 \times 10^{19}$ moléculas; (d) 6,94 mol $C_6H_{12}O_6$; $4{,}18 \times 10^{24}$ moléculas; (e) N átomos: 0,312 mol; $1{,}88 \times 10^{23}$ átomos; N_2 moléculas: 0,156 mol; $9{,}39 \times 10^{22}$ moléculas

E.15 (a) 0,0140 mol Ag^+; (b) 2,10 mol UO_3; (c) $7{,}75 \times 10^{-5}$ mol Cl^-; (d) $5{,}89 \times 10^{-3}$ mol H_2O

E.17 (a) $4{,}52 \times 10^{23}$ fórmulas unitárias; (b) 124 mg; (c) $3{,}036 \times 10^{22}$ fórmulas unitárias

E.19 (a) $2{,}992 \times 10^{-23}$ g·molécula^{-1}; (b) $3{,}34 \times 10^{25}$ moléculas

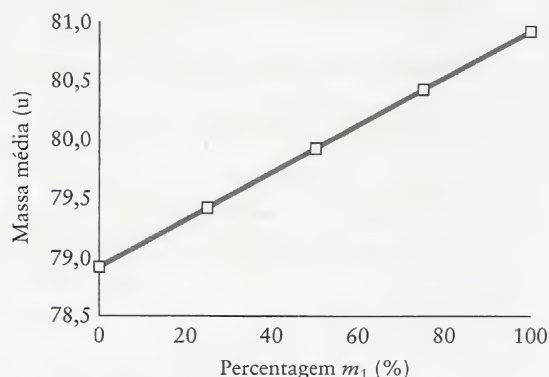
E.21 (a) $2{,}49 \times 10^{-2}$ mol; (b) $4{,}98 \times 10^{-2}$ mol Br^-, (c) $6{,}00 \times 10^{22}$ moléculas H_2O; (d) 0,2166

E.23 (a) 6,82 kg água; US$10,60/L (b) US$25,44

E.25 (a) $4{,}11 \times 10^{23}$ S átomos; (b) $5{,}14 \times 10^{22}$ moléculas; (c) 21,9 g S

E.27 3,18 mols de átomos H

E.29 Por exemplo, Br tem $m_1 = 80{,}9163$ u, $m_2 = 78{,}9183$ u

Massa média (u): 81,0; 80,5; 80,0; 79,5; 79,0; 78,5
Percentagem m_1 (%): 0; 20; 40; 60; 80; 100

F.1 52,15% C; 9,379% H; 8,691% N; 29,78% O

F.3 (a) 63,4 g/mol; (b) óxido de cobre(I)

F.5 (a) Na_3AlF_6; (b) $KClO_3$; (c) NH_6PO_4 ou $[NH_4][H_2PO_4]$

F.7 PCl_5

F.9 $C_9H_{11}NO_4$

F.11 (a) $Os(CO)_4$ (b) $Os_3(CO)_{12}$

F.13 $C_8H_{10}N_4O_2$

F.15 As composições elementares são próximas, mas os valores de C e O diferem o suficiente para que eles possam ser distinguidos.

F.17 eteno (85,63%) > heptano (83,91%) > propanol (59,99%)

F.19 45,1%

G.1 (a) solubilidade; (b) as capacidades dos componentes de adsorver; (c) pontos de ebulição

G.3 (a) homogêneo, destilação (b) heterogêneo, dissolução seguida por filtração e destilação; (c) homogêneo, destilação

G.5 15,2 g

G.7 (a) 13,5 mL; (b) 62,5 mL; (c) 5,92 mL

G.9 (a) Pese 1,6 g (0,010 mol, massa molar do $KMnO_4$ = 158,04 g·mol^{-1}) em um balão volumétrico e adicione água para completar o volume de 1,0 L. Volumes menores (ou maiores) poderiam ser preparados pelo uso de uma massa proporcionalmente menor (ou maior) de $KMnO_4$. (b) Comece com 0,050 mol·L^{-1} $KMnO_4$, adicione quatro volumes de água para um volume da solução inicial, porque a concentração desejada é um quinto da concentração da solução inicial. Essa relação pode ser derivada da expressão

$$V_i \times \text{molaridade}_i = V_f \times \text{molaridade}_f$$

em que i representa a solução inicial e f a solução final. Por exemplo, para preparar 50 mL de solução adicione 40 mL de água a 10 mL de 0,050 mol·L^{-1} $KMnO_4$.

G.11 (a) 4,51 mL. (b) A concentração desejada é um quinto da solução inicial de NaOH; logo, o almoxarife precisará adicionar quatro volumes de água a um volume da solução 2,5 mol·L^{-1}. Para preparar 60,0 mL da solução, divida 60,0 por 5; logo, 12,0 ml da solução 2,5 mol·L^{-1} NaOH devem ser adicionadas a 48,0 mL de água.

G.13 (a) 8,0 g; (b) 12 g

G.15 (a) 0,004 34 M; (b) 0,007 89 M Ni^{2+} (aq)

G.17 (a) 21,8 g; (b) 0,24 g; (c) 60. g

G.19 Menos de 1 molécula permanecerá após 69 replicações. Não há benefício para a saúde.

G.21 600,0 mL

H.1 (a) $BCl_3(g) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow B(OH)_3(aq) + 3\,HCl(aq)$
(b) $2\,NaNO_3(s) \longrightarrow 2\,NaNO_2(s) + O_2(g)$
(c) $2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,SiO_2(s) + 10\,C(s) \longrightarrow$
(d) $4\,Fe_2P(s) + 18\,S(s) \longrightarrow P_4S_{10}(s) + 8\,FeS(s)$

H.3 (a) $2\,K(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + 2\,KOH(aq)$
(b) $Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq)$
(c) $6\,Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2\,Li_3N(s)$
(d) $Ca(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + Ca(OH)_2(aq)$

H.5 (I) $3\,Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2\,Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$
(II) $Fe_3O_4(s) + 4\,CO(g) \longrightarrow 3\,Fe(s) + 4\,CO_2(g)$

H.7 (I) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g)$
(II) $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$

H.9 $4\,HF(aq) + SiO_2(s) \longrightarrow SiF_4(aq) + 2\,H_2O(l)$

H.11 $2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \longrightarrow 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(g)$

H.13 $4\,C_{10}H_{15}N(s) + 55\,O_2(g) \longrightarrow 40\,CO_2(g) + 30\,H_2O(l) + 2\,N_2(g)$

H.15 (I) $H_2S(g) + 2\,NaOH(s) \longrightarrow Na_2S(aq) + 2\,H_2O(l)$
(II) $4\,H_2S(g) + Na_2S(alc) \longrightarrow Na_2S_5(alc) + 4\,H_2(g)$
(III) $2\,Na_2S_5(al) + 9\,O_2(g) + 10\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O(s) + 6\,SO_2(g)$

H.17 (a) P_2O_5, P_2O_3; (b) P_4O_{10} (óxido de fósforo(V), P_4O_6 (óxido de fósforo(III); (c) $P_4(s) + 5\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$; $P_4(s) + 5\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$;

I.1 (a) não é eletrólito; (b) eletrólito forte; (c) eletrólito forte

I.3 (a) solúvel; (b) ligeiramente solúvel; (c) insolúvel; (d) insolúvel

I.5 (a) $Na^+(aq)$ e $I^-(aq)$. (b) $Ag^+(aq)$ e CO_3^{2-} (aq); Ag_2CO_3 é insolúvel. A quantidade muito pequena que entra em solução está na forma de íons Ag^+ e CO_3^{2-}. (c) $NH_4^+(aq)$ e $PO_4^{3-}(aq)$. (d) $Fe^{2+}(aq)$ e $SO_4^{2-}(aq)$.

I.7 (a) $Fe(OH)_3$, precipitado. (b) Ag_2CO_3, forma precipitado. (c) Não há formação de precipitado porque todos os produtos possíveis são solúveis em água.

I.9 (a) equação iônica simplificada: $Fe^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow FeS(s)$; íons espectadores: Na^+, Cl^-.
(b) equação iônica simplificada: $Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s)$; íons espectadores: K^+, NO_3^-.
(c) equação iônica simplificada: $Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow CaSO_4(s)$; íons espectadores: NO_3^-, K^+.
(d) equação iônica simplificada: $Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbCrO_4(s)$; íons espectadores: Na^+, NO_3^-.

(e) equação iônica simplificada: $Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbCrO_4(s)$; íons espectadores: K^+, NO_3^-.

I.11 (a) equação total:
$(NH_4)_2CrO_4(aq) + BaCl_2(aq) \longrightarrow BaCrO_4(s) + 2\,NH_4Cl(aq)$
equação iônica completa:
$2\,NH_4^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow BaCrO_4(s) + 2\,NH_4^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$
equação iônica simplificada:
$Ba^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaCrO_4(s)$
íons espectadores: NH_4^+, Cl^-
(b) $CuSO_4(aq) + Na_2S(aq) \longrightarrow CuS(s) + Na_2SO_4(aq)$
equação iônica completa:
$Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2\,Na^+(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow CuS(s) + 2\,Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$
equação iônica simplificada:
$Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow CuS(s)$
íons espectadores: Na^+, SO_4^{2-}
(c) $3\,FeCl_2(aq) + 2\,(NH_4)_3PO_4(aq) \longrightarrow Fe_3(PO_4)_2(s) + 6\,NH_4Cl(aq)$
equação iônica completa:
$3\,Fe^{2+}(aq) + 6\,Cl^-(aq) + 6\,NH_4^+(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Fe_3(PO_4)_2(s) + 6\,NH_4^+(aq) + 6\,Cl^-(aq)$
equação iônica simplificada: $3\,Fe^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Fe_3(PO_4)_2(s)$
íons espectadores: Cl^-, NH_4^+
(d) $K_2C_2O_4(aq) + Ca(NO_3)_2(aq) \longrightarrow CaC_2O_4(s) + 2\,KNO_3(aq)$
equação iônica completa:
$2\,K^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) + Ca^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow CaC_2O_4(s) + 2\,K^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq)$
equação iônica simplificada: $Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow CaC_2O_4(s)$
íons espectadores: K^+, NO_3^-
(e) $NiSO_4(aq) + Ba(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Ni(NO_3)_2(aq) + BaSO_4(s)$
equação iônica completa:
$Ni^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + BaSO_4(s)$
equação iônica simplificada: $Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaSO_4(s)$
íons espectadores: Ni^{2+}, NO_3^-

I.13 (a) $Ba(CH_3CO_2)_2(aq) + Li_2CO_3(aq) \longrightarrow BaCO_3(s) + 2\,LiCH_3CO_2(aq)$
equação iônica completa:
$Ba^{2+}(aq) + 2\,CH_3CO_2^-(aq) + 2\,Li^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow BaCO_3(s) + 2\,Li^+(aq) + 2\,CH_3CO_2^-(aq)$
equação iônica simplificada: $Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow BaCO_3(s)$
(b) $2\,NH_4Cl(aq) + Hg_2(NO_3)_2(aq) \longrightarrow 2\,NH_4NO_3(aq) + Hg_2Cl_2(s)$
equação iônica completa:
$2\,NH_4^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) + Hg_2^{2+} + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\,NH_4^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq)$
equação iônica simplificada: $Hg_2^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s)$
(c) $Cu(NO_3)_2(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + Ba(NO_3)_2(aq)$
equação iônica completa:
$Cu^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + Ba^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-$
equação iônica simplificada: $Cu^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$

I.15 (a) $AgNO_3$ e Na_2CrO_4; (b) $CaCl_2$ e Na_2CO_3; (c) $Cd(ClO_4)_2$ e $(NH_4)_2S$

I.17 (a) $2\,Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2SO_4(s)$
(b) $Hg^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow HgS(s)$
(c) $3\,Ca^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$
(d) Na parte (a), $AgNO_3$ e Na_2SO_4; Na^+, NO_3^-. Na parte (b), $Hg(CH_3CO_2)_2$ e Li_2S; Li^+, $CH_3CO_2^-$. Na parte (c), $CaCl_2$ e K_3PO_4; K^+, Cl^-.

I.19 precipitado branco = $AgCl(s)$, Ag^+; não precipita com H_2SO_4, nenhum Ca^{2+}; precipitado preto = ZnS, Zn^{2+}

I.21 (a) $2\,NaOH(aq) + Cu(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + 2\,NaNO_3(aq)$
equação iônica completa:
$2\,Na^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + Cu^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + 2\,Na^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq)$
equação iônica simplificada: $Cu^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$; (b) 0,0333 M Na^+

I.23 (a) 0,240 M; (b) 1,41 g K^+; (c) $MgCrO_4$

I.25 Ag_2CrO_4; 41,5 g

J.1 (a) base; (b) ácido; (c) base; (d) ácido; (e) base

J.3 (a) equação total: $HF(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaF(aq) + H_2O(l)$
equação iônica completa: $HF(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + F^-(aq) + H_2O(l)$
equação iônica simplificada: $HF(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow F^-(aq) + H_2O(l)$
(b) equação total: $(CH_3)_3N(aq) + HNO_3(aq) \longrightarrow (CH_3)_3NHNO_3(aq)$
equação iônica completa:
$(CH_3)_3N(aq) + H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq) \longrightarrow (CH_3)_3NH^+(aq) + NO_3^-(aq) + H_2O(l)$
equação iônica simplificada: $(CH_3)_3N(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow (CH_3)_3NH^+(aq) + H_2O(l)$
(c) equação total: $LiOH(aq) + HI(aq) \longrightarrow LiI(aq) + H_2O(l)$
equação iônica completa:
$Li^+(aq) + OH^-(aq) + H_3O^+(aq) + I^-(aq) \longrightarrow Li^+(aq) + I^-(aq) + 2\,H_2O(l)$

J.5 (a) $HBr(aq) + KOH(aq) \longrightarrow KBr(aq) + H_2O(l)$
(b) $Zn(OH)_2(aq) + 2\,HNO_2(aq) \longrightarrow Zn(NO_2)_2(aq) + 2\,H_2O(l)$
(c) $Ca(OH)_2(aq) + 2\,HCN(aq) \longrightarrow Ca(CN)_2(aq) + 2\,H_2O(l)$
(d) $3\,KOH(aq) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow K_3PO_4(aq) + 3\,H_2O(l)$

J.7 (a) ácido: $H_3O^+(aq)$; base: $CH_3NH_2(aq)$. (b) ácido: $HCl(aq)$; base: $C_2H_5NH_2(aq)$. (c) ácido: $HI(aq)$; base: $CaO(s)$.

J.9 (a) CHO_2; (b) $C_2H_2O_4$;
(c) $(COOH)_2(aq) + 2\,NaOH(aq) \longrightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2\,H_2O(l)$
equação iônica simplificada:
$(COOH)_2(aq) + 2\,OH^- \longrightarrow C_2O_4^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l)$

J.11 (a) $C_6H_5O^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow C_6H_5OH(aq) + OH^-(aq)$
(b) $ClO^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(aq) + OH^-(aq)$
(c) $C_5H_5NH^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow C_5H_5N(aq) + H_3O^+(aq)$
(d) $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$

J.13 (a) (I) $AsO_4^{3-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HAsO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq)$
(II) $HAsO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2AsO_4^-(aq) + OH^-(aq)$
(III) $H_2AsO_4^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3AsO_4(aq) + OH^-(aq)$
(b) 0,505 mole Na^+

K.1 (a) $2\,NO_2(g) + O_3(g) \longrightarrow N_2O_5(g) + O_2(g)$
(b) $S_8(s) + 16\,Na(s) \longrightarrow 8\,Na_2S(s)$
(c) $2\,Cr^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$
(d) $2\,As(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AsCl_3(l)$

K.3 (a) $Mg(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Cu(s)$
(b) $Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$

(c) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$
(d) $4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3(s)$

K.5 (a) +4; (b) +4; (c) −2; (d) +5; (e) +1; (f) 0

K.7 (a) +2; (b) +2; (c) +6; (d) +4; (e) +1

K.9 (a) O metanol se oxida, $O_2(g)$ se reduz. (b) Mo se reduz, *parte* do enxofre se oxida. (c) Tl^+ se oxida e se reduz.

K.11 (a) Cl_2 se reduz mais facilmente e é, portanto, um agente oxidante mais forte do que Cl^-. (b) N_2O_5 será um agente oxidante mais forte, porque ele será reduzido mais facilmente. N^{5+} aceitará e^- mais facilmente do que N^+ o faria.

K.13 (a) agente oxidante: H^+ em HCl(aq); agente redutor: Zn(s). (b) agente oxidante $SO_2(g)$; agente redutor $H_2S(g)$. (c) agente oxidante: $B_2O_3(s)$; agente redutor Mg(s).

K.15 (a) $ClO_3^- \longrightarrow ClO_2$, Cl vai de +5 para +4; agente redutor.
(b) $SO_4^{2-} \longrightarrow S^{2-}$, S vai de +6 para −2; agente redutor.
(c) $Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2$, Mn vai de +2 para +4; agente oxidante.
(d) $HCHO \longrightarrow HCOOH$, C vai de 0 para +2; agente oxidante.

K.17 (a) agente oxidante: WO_3; agente redutor: $H_2(g)$. (b) agente oxidante: HCl; agente redutor: Mg(s). (c) agente oxidante: $SnO_2(s)$; agente redutor: C(s). (d) agente oxidante: $N_2O_4(g)$; agente redutor: $N_2H_4(g)$.

K.19 (a) $3\ N_2H_4(l) \longrightarrow 4\ NH_3(g) + N_2(g)$; (b) −2 em N_2H_4; −3 em NH_3; (c) N_2H_4 é agente oxidante e redutor; (d) $2{,}5 \times 10^2$ L

K.21 (a) $2\ Cr^{2+} + Cu^{2+} \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + Cu(s)$; (b) 2 e^- transferido; (c) 2,27 M NO_3^-; 1,50 M SO_4^{2-}

L.1 (a) $1{,}1 \times 10^{-5}$ mol $Na_2S_2O_3$; (b) 6,2 g AgBr

L.3 (a) 507 g Al; (b) $6{,}613 \times 10^3$ kg Al_2O_3

L.5 (a) 505 g H_2O; (b) $1{,}33 \times 10^3$ g O_2

L.7 4,2 kg H_2O

L.9 (a) 0,271 M; (b) 0,163 g NaOH

L.11 (a) 0,209 $mol{\cdot}L^{-1}$; (b) 0,329 g

L.13 63,0 $g{\cdot}mol^{-1}$

L.15 (a) $Na_2CO_3(aq) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ NaCl(aq) + H_2CO_3(aq)$
(b) 12,6 M HCl

L.17 $I_3^-(aq) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + 3\ I^-(aq)$

L.19 (a) $S_2O_3^{2-}$ é oxidado e reduzido; (b) 11,1 g

L.21 Pt

L.23 $x = 2$; $BaBr_2 + Cl_2 \longrightarrow BaCl_2 + Br_2$

M.1 93,1%

M.3 6 átomos Cl

M.5 (a) O_2; (b) 5,77 g P_4O_{10}; (c) 5,7 g P_4O_6

M.7 0,3424 g CO_2; 0,097 92 g H_2O

M.9 fórmula empírica: $C_4H_5N_2O$; fórmula molecular: $C_8H_{10}N_4O_2$
$2\ C_8H_{10}N_4O_2(s) + 19\ O_2(g) \longrightarrow$
$16\ CO_2(g) + 10\ H_2O(l) + 4\ N_2(g)$

M.11 (a) $Ca_3(PO_4)_2$; (b) 130. g

M.13 93,0%

M.15 (a) $C_{11}H_{14}O_3$; (b) $C_{22}H_{28}O_6$

M.17 CHOCl

Capítulo 1

1.1 microondas < luz visível < radiação ultravioleta < raios X < raios γ

1.3 (a) $3{,}24 \times 10^{14}$ Hz; (b) $7{,}22 \times 10^{10}$ Hz

1.5 1590 nm

1.7 (a) $3{,}37 \times 10^{-19}$ J; (b) 44,1 J; (c) $2{,}03 \times 10^5$ J

1.9 $8{,}8236 \times 10^{-12}$ m, ou 8,8236 pm

1.11 (a) Falso. A intensidade total da radiação emitida em todos os comprimentos de onda aumenta com a quarta potência da temperatura. (b) Verdadeiro. (c) Falso. Os fótons da radiofreqüência têm menos energia do que os fótons da radiação ultravioleta.

1.13 (a) $2{,}02 \times 10^{-10}$ m; (b) $1{,}66 \times 10^{-17}$ J; (c) $8{,}8 \times 10^{-9}$ m; (d) 8,8 nm: região dos raios X-raios γ do espectro

1.15 $1{,}1 \times 10^{-34}$ m

1.17 $3{,}96 \times 10^3\ m{\cdot}s^{-1}$

1.19 Sim, $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ degenerado com $n_1 = 2$, $n_2 = 1$; $n_1 = 1$, $n_2 = 3$ degenerado com $n_1 = 3$, $n_2 = 1$; e $n_1 = 2$, $n_2 = 3$ degenerado com $n_1 = 3$, $n_2 = 2$.

1.21 (a) $P = l\left(\dfrac{1}{L} - \dfrac{1}{2n\pi}\text{sen}\ 2\dfrac{\pi n l}{L}\right)$; quando $l = L/2$,

$P = \dfrac{1}{2} - \dfrac{L}{4n\pi}\text{sen}\ n\pi = \dfrac{1}{2} - 0$; logo, $P = \frac{1}{2}$.

(b) $P = \dfrac{1}{3} - \dfrac{1}{6n\pi}\ \text{sen}\ \frac{2}{3}\ n\pi$. A probabilidade é uma função de n quando n é pequeno. Entretanto, $P = \frac{1}{3}$ se n é um múltiplo de 3 e P se aproxima de $\frac{1}{3}$ quando n é grande.

1.23 (a) 486 nm; (b) Balmer; (c) visível, azul

1.25 30,4 nm

1.27 (a) $1{,}48 \times 10^{-8}$ m; (b) $6{,}18 \times 10^{-9}$ m

1.29 Todas as linhas de uma série provêm de transições que envolvem o átomo H e terminam no mesmo estado fundamental.

1.31 (a)

1*s* 2*p* 3*d*

(b) Um nodo é uma superfície (ou ponto) em que ψ2 é zero. A probabilidade de encontrar um elétron na superfície é, portanto, zero. (c) 1*s*: não tem nodos radiais ou superficies nodais; 2*p*: tem um nodo radial e uma superfície nodal; 3*d*: tem dois nodos radiais e duas superfícies nodais. (d) três planos nodais em um orbital 4*f*.

1.33 Os dois lobos do orbital p_x seguem o eixo x, enquanto os lobos dos orbitais p_y e p_z seguem os eixos y e z, respectivamente.

1.35 0,33

1.37 Somando os quadrados das três funções de onda p, $\Psi_{px}^2 + \Psi_{py}^2 + \Psi_{pz}^2$, encontra-se a função resultante $R^2(r)C^2$. Com um elétrons em cada orbital p, a amplitude dessa soma não depende de θ ou de ϕ e é, portanto, esfericamente simétrica.

1.39 (a) 32,3%; (b) 76,1%

1.41 (a) 1; (b) 5; (c) 3; (d) 7

1.43 (a) 7; (b) 5; (c) 3; (d) 4

1.45 (a) $n = 6, l = 1$; (b) $n = 3, l = 2$; (c) $n = 2, l = 1$; (d) $n = 5, l = 3$

1.47 (a) $m_l = -1, 0, +1$; (b) $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$; (c) $m_l = -1, 0, +1$; (d) $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$

1.49 (a) 6; (b) 10; (c) 2; (d) 14

1.51 (a) $5d$, 5; (b) $1s$, 1; (c) $6f$, 7; (d) $2p$, 3

1.53 (a) 6; (b) 2; (c) 8; (d) 2

1.55 (a) e (c) não podem existir.

1.57 (a) $$-\frac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} - \frac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_3} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{13}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{23}}$$
(b) Os primeiros termos dessa equação descrevem as interações atrativas entre os três elétrons e o núcleo. Os últimos três termos são repulsivos e descrevem as interações entre os elétrons 1 e 2, 1 e 3, e 2 e 3, respectivamente.

1.59 (a) Falso. Z_{ef} é a carga nuclear efetiva experimentada pelo elétron de um átomo quando a blindagem é incluída. A remoção de elétrons de um átomo reduz a blindagem e muda Z_{ef}. (b) Verdadeiro. (c) Falso. Os elétrons com l grande estão mais afastados do núcleo e, portanto, são menos eficientes na blindagem do núcleo. (d) Verdadeiro.

1.61 (a) estado excitado; (b) estado excitado; (c) estado excitado; (d) estado fundamental

1.63 (a) permitido. (b) proibido; m_l não pode ser inferior a $-l$. (c) proibido; l deve ser sempre inferior a n.

1.65 (a) $[Kr]4d^{10}5s^1$; (b) $[He]2s^2$; (c) $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$; (d) $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ (e) $[Xe]4f^{14}5d^46s^2$; (f) $[Kr]4d^{10}5s^25p^5$

1.67 (a) telúrio; (b) vanádio; (c) carbono; (d) tório

1.69 (a) $4p$; (b) $4s$; (c) $6s$; (d) $6s$

1.71 (a) 5; (b) 11; (c) 5; (d) 20

1.73 (a) 3; (b) 2; (c) 3; (d) 2

1.75 (a) ns^1; (b) ns^2np^1; (c) $(n-1)d^5ns^2$; (d) $(n-1)d^{10}ns^1$.

1.77 (a) O > Se > Te; a energia de ionização diminui de cima para baixo em um grupo. (b) Au > Os > Ta; a energia de ionização aumenta da esquerda para a direita em um período. (c) Pb > Ba > Cs; a energia de ionização aumenta da esquerda para a direita em um período.

1.79 O raio atômico dos metais da primeira camada dos elementos de transição diminui com o aumento do número atômico porque a carga nuclear aumenta da esquerda para a direita e a blindagem pelos elétrons interiores permanece relativamente constante. Portanto, a carga nuclear experimentada pelos elétrons externos aumenta da esquerda para a direita, fazendo com que o raio diminua. Cu e Zn são exceções, devido ao aumento da repulsão elétron-elétron.

1.81 (a) Sb^{3+}, Sb^{5+}; (c) Tl^+, Tl^{3+}; (b) e (d) não mostram o efeito do par inerte.

1.83 $Cl^- < S^{2-} < P^{3-}$

1.85 (a) F (b) C (c) Cl (d) Li

1.87 (a) Uma relação diagonal é uma semelhança de propriedades químicas entre um elemento da tabela periódica e o elemento que fica um período abaixo e um grupo à direita. (b) Semelhanças em reatividade química são devidas ao tamanho semelhante dos íons resultantes. (c) Exemplos de elementos com relação diagonal incluem Al^{3+} e Ge^{4+}, bem como Li^+ e Mg^{2+}.

1.89 (a) N e S; (b) Li e Mg

1.91 Os metais do bloco s têm energias de ionização baixas, o que torna reativa a forma elementar.

1.93 (a) metal; (b) ametal; (c) metal; (d) metalóide; (e) metalóide; (f) metal.

1.95 (a) $1{,}1 \times 10^{14}$ Hz; (b) $7{,}2 \times 10^{-20}$ J; (c) $4{,}3 \times 10^4$ J

1.97 No cobre, é energeticamente favorável que um elétron seja promovido do orbital $4s$ para um orbital $3d$ para dar uma subcamada $3d$ completa. No Cr, é energeticamente favorável que um elétron seja promovido do orbital $4s$ para um orbital $3d$ para completar a subcamada com um elétron em cada orbital.

1.99 efeito do par inerte.

1.101 (a) A energia do fóton que entra, E_{total}, deve ser igual à energia necessária para ejetar um elétron, $E_{ejeção}$, mais a energia que se transforma em energia cinética, E_K, pelo movimento do elétron: $E_{total} = E_{ejeção} + E_K$, mas E_{total} para o fóton $= h\nu$ e $E_K = \frac{1}{2}mv^2$ em que m é a massa do objeto e v é sua velocidade. $E_{ejeção}$ corresponde à energia de ionização, I; logo, chegamos à relação final desejada. (b) $6{,}67 \times 10^{-19}$ J.

1.103 La e Ac têm elétrons d^1s^2 em suas camadas de valência como Sc e Y. O mesmo acontece, porém, com Lu e Lr, que também têm todas as subcamadas preenchidas.

1.105 (a) Os pontos estão na linha descrita pela equação
$$f(x) = \frac{(2-x)^2 e^{-x}}{4}$$
em que x é o fator de multiplicação de a_0 ($r = xa_0$). (c) O nodo aparece em $r = 2a_0$.

1.107 A probabilidade de encontrar a partícula em algum lugar da caixa é dada pela integral
$$\int_0^L \text{a}\left(\frac{2}{L}\right)\text{b sen}^2\ \text{a}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\text{b}\,dx$$
a qual é possível mostrar que é igual a 1.

Capítulo 2

2.1 (b) Ga^{3+}, O^{2-}

2.3 Li^+ tem raio menor.

2.5 (a) 5; (b) 4; (c) 7; (d) 3

2.7 (a) [Ar]; (b) $[Ar]3d^{10}4s^2$; (C) $[Kr]4d^5$; (d) $[Ar]3d^{10}4s^2$

2.9 (a) $[Ar]3d^{10}$; (b) $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$; (c) $[Ar]3d^{10}$; (d) $[Xe]4f^{14}5d^{10}$

2.11 (a) $[Kr]4d^{10}5s^2$, mesmo; (b) nenhum; (c) Pd

2.13 (a) Co^{2+}; (b) Fe^{2+}; (c) Mo^{2+}; (d) Nb^{2+}

2.15 (a) Co^{3+}; (b) Fe^{3+}; (c) Ru^{3+}; (d) Mo^{3+}

2.17 (a) $4s$; (b) $3p$; (c) $3p$; (d) $4s$

2.19 (a) −1; (b) −2; (c) +1; (d) +3 (+1 às vezes observado); (e) +2

2.21 (a) 3; (b) 6; (c) 6; (d) 2

2.23 (a) $[Kr]4d^{10}5s^2$, nenhum elétron desemparelhado; (b) $[Kr]4d^{10}$, nenhum elétron desemparelhado; (c) $[Xe]4f^{14}5d^4$, quatro elétrons desemparelhados; (d) [Kr], nenhum elétron desemparelhado; (e) $[Ar]3d^8$, dois elétrons desemparelhados

2.25 (a) $3p$; (b) $5s$; (c) $5p$; (d) $4d$

2.27 (a) +7. (b) −1. (c) [Ne] para +7, [Ar] para −1. (d) Os elétrons são perdidos ou adicionados para dar as configurações dos gases nobres.

2.29 (a) Mg_3As_2; (b) In_2S_3; (c) AlH_3; (d) H_2Te; (e) BiF_3

2.31 (a) Bi_2O_3; (b) PbO_2; (c) Tl_2O_3

2.33 (a) :Cl–C(–Cl:)(–Cl:)–Cl: (b) :Cl–C(=O:)–Cl:

(c) O=N–F: (d) :F–N(–F:)–F:

2.35 (a) $[H–B(H)(H)–H]^-$ (b) $[:Br–O:]^-$ (c) $[:N(H)–H]^-$

2.37 (a) $[H–N(H)(H)–H]^+$:Cl:$^-$ (b) K^+ $[:P:]^{3-}$ K^+ K^+

(c) $Na^+[:Cl–O:]^-$

2.39 [Quatro estruturas de ressonância de Lewis do antraceno, $C_{14}H_{10}$, com diferentes posições das ligações duplas C=C.]

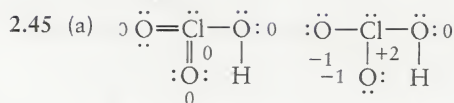
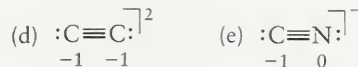
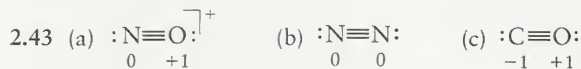
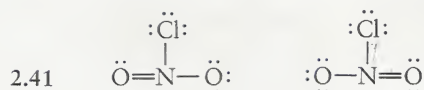
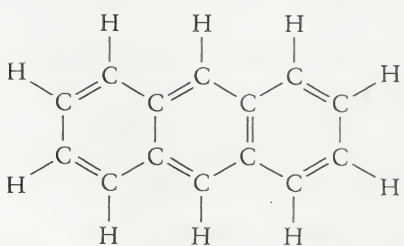
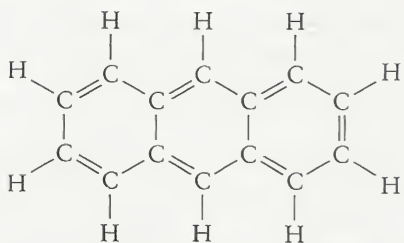
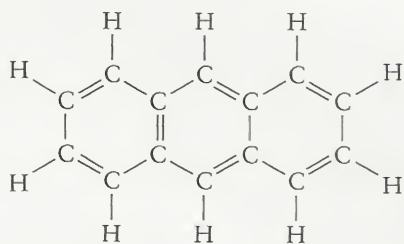
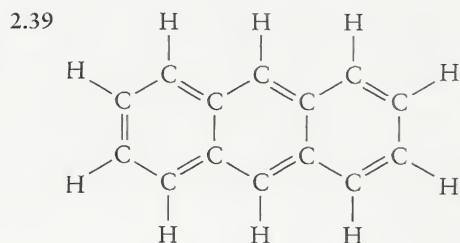
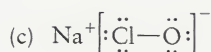
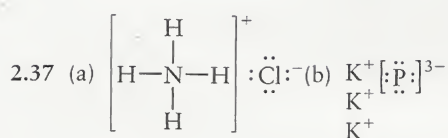
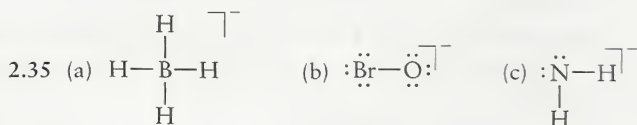
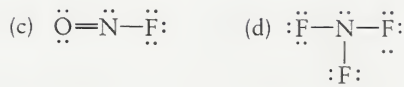
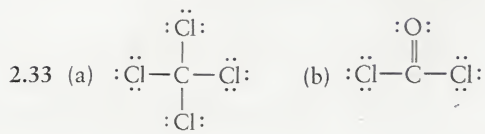
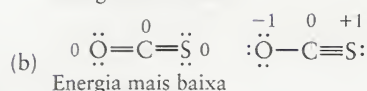
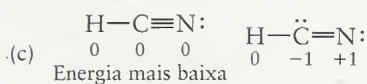
2.41 :Cl: ligado a N em O=N–O: e :O–N=O

2.43 (a) $[:N\equiv O:]^+$ 0 +1 (b) :N≡N: 0 0 (c) :C≡O: −1 +1

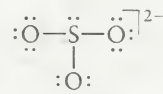
(d) $[:C\equiv C:]^{2-}$ −1 −1 (e) $[:C\equiv N:]^-$ −1 0

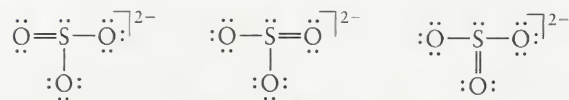
2.45 (a) O=Cl(=O)–O–H, cargas formais 0 0 0 0 — Energia mais baixa; :O–Cl(–O:)–O–H, cargas formais −1 +2 −1 0

(b) O=C=S 0 0 0 — Energia mais baixa; :O–C≡S: −1 0 +1

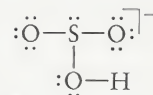
(c) H–C≡N: 0 0 0 — Energia mais baixa; H–C=N: 0 −1 +1

2.47 (a) Na primeira estrutura, as cargas formais em Xe e F são zero e, na segunda estrutura, Xe é −1, um F é zero e o outro F é +1. A primeira estrutura é favorecida na base das cargas formais. (b) Na primeira estrutura, a carga formal é zero em todos os átomos e na segunda estrutura um átomo O tem carga formal +1 e, o outro, −1. A primeira estrutura é, portanto, preferida.

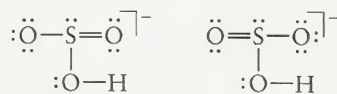
2.49 (a) A estrutura de Lewis do íon sulfito obedece à regra do octeto:

$[:O–S(–O:)–O:]^{2-}$

e três com o octeto expandido:

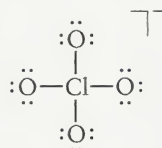
$[O=S(–O:)–O:]^{2-}$ $[:O–S(–O:)=O]^{2-}$ $[:O–S(=O)–O:]^{2-}$

As estruturas com octetos expandidos têm cargas formais mais baixas.

(b) A estrutura de Lewis do íon hidrogenossulfito obedece à regra do octeto:

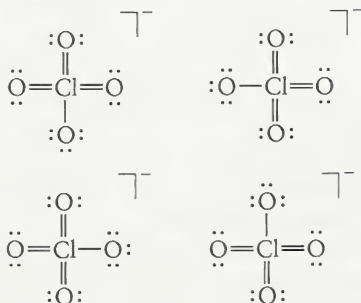
$[:O–S(–O–H)–O:]^-$

A carga formal no enxofre pode ser reduzida a zero se incluirmos a contribuição de uma ligação dupla. Esse arranjo dá origem a duas estruturas com octeto expandido.

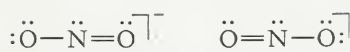
$[:O–S(–O–H)=O]^-$ $[O=S(–O–H)–O:]^-$

Observe que, ao contrário do íon sulfito, que tem três estruturas de ressonância, a presença do átomo de hidrogênio restringe os elétrons ao átomo de oxigênio ao qual ele está ligado. Como H é eletropositivo, sua proximidade com um átomo de oxigênio faz com que seja menos provável que este último ce-

da um par isolado a um átomo adjacente. (c) A estrutura de Lewis do íon perclorato obedece à regra do octeto.

```
        ..      ⌉-
       :O:
        |
  ..    |    ..
 :O — Cl — O:
  ..    |    ..
        |
       :O:
        ..
```

A carga formal no Cl pode ser reduzida a zero pela inclusão de três contribuições de ligações duplas, o que dá origem a quatro formas de ressonância.

```
   :O:   ⌉-          :O:   ⌉-
    ‖                 ‖
 O = Cl = O       :O — Cl = O
    |                 ‖
   :O:               :O:

   :O:   ⌉-          :O:   ⌉-
    ‖                 |
 O = Cl — O:       O = Cl = O
    ‖                 ‖
   :O:               :O:
```

(d) No caso do íon nitrito, existem duas formas de ressonância e ambas obedecem à regra do octeto:

```
:O — N = O ⌉-        O = N — O: ⌉-
```

2.51 (b) e (c)

2.53 (a) :Cl—O:
Radical

(b) :Cl—O—O—Cl:
Não é radical

(c)
```
   :O—Cl:
    |
 O=N—O:
```
Não é radical

(d) :Cl—O—O·
Radical

2.55 (a) SF_6 (S ligado a seis F)
12 elétrons

(b) F—Xe—F (Xe com três pares isolados)
10 elétrons

(c) AsF_6^- (As ligado a seis F)
12 elétrons

(d) $TeCl_4$ (Te ligado a quatro Cl, com um par isolado)
10 elétrons

2.57 (a)
```
    :O:
     ‖
 :F—Xe—F:
```
2 pares isolados

(b)
```
     :F:
      |
 :F—Xe—F:
      |
     :F:
```
2 pares isolados

(c)
```
   :F   :O:   F:
      \  ‖  /
        Xe
      /    \
   :F        F:
```
1 par isolado

2.59 I (2,7) < Br (3,0) < Cl (3,2) < F (4,0)

2.61 In (1,8) < Sn (2,0) < Sb (2,1) < Se (2,6)

2.63 (a) HCl; (b) CF_4; (c) CO_2

2.65 $Rb^+ < Sr^{2+} < Be^{2+}$. Menor, os cátions com cargas maiores têm maior poder de polarização.

2.67 $O^{2-} < N^{3-} < Cl^- < Br^-$. A polarizabilidade aumenta com o raio dos íons.

2.69 (a) $CO_3^{2-} > CO_2 > CO$; (b) $SO_3^{2-} > SO_2 \approx SO_3$; (c) $CH_3NH_2 > CH_2NH > HCN$

2.71 (a) 150 pm; (b) 127 pm; (c) CO, 127 pm; CN, 152 pm. (d) 120 pm

2.73 (a) 149 pm; (b) 183 pm; (c) 213 pm. BA distância de ligação aumenta com o tamanho de cima para baixo no Grupo 14/IV.

2.75
```
 0    +    -    +    0
:N≡N—N—N≡N:

 -    +         +    0
N=N=N—N≡N:

 0    +         +    -
:N≡N—N=N=N
```

2.77 (a)
```
 0    -1 ⌉2-
:O:  :O:           :O:  :O: ⌉2-
 ‖    |             |    ‖
0C — C0             C — C
 |    ‖             ‖    |
:O:  :O:           :O:  :O:
-1    0

:O:  :O: ⌉2-       :O:  :O: ⌉2-
 ‖    ‖             |    |
 C — C              C — C
 |    |             ‖    ‖
:O:  :O:           :O:  :O:
```

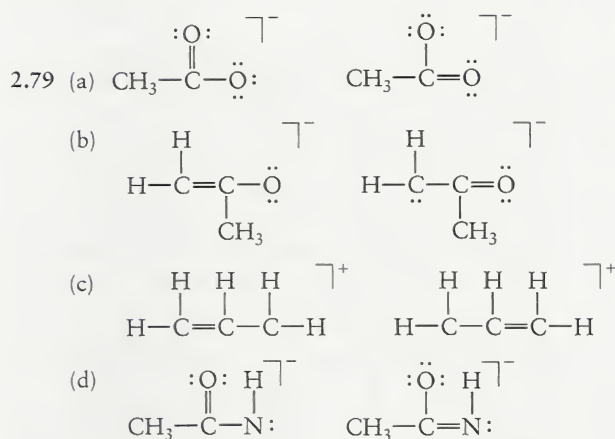
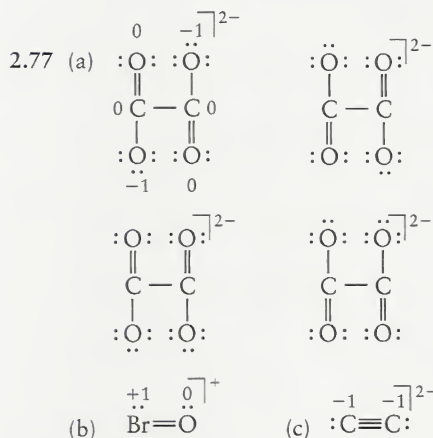
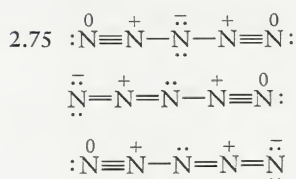
(b)
```
+1  0 ⌉+
Br=O
```

(c)
```
 -1  -1 ⌉2-
:C≡C:
```

2.79 (a)
```
       :O:  ⌉-             :O:  ⌉-
        ‖                   |
CH3 — C — O:        CH3 — C = O
```

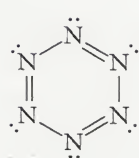
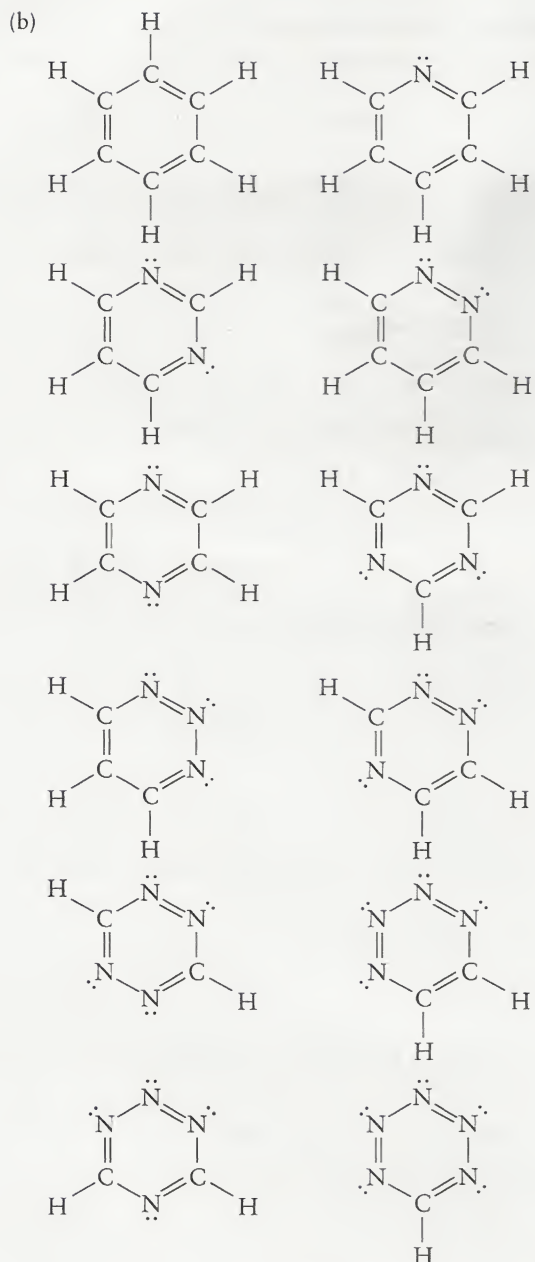
(b)
```
    H          ⌉-        H          ⌉-
    |                    |
H — C = C — O       H — C — C = O
        |                    |
       CH3                  CH3
```

(c)
```
    H   H   H   ⌉+       H   H   H   ⌉+
    |   |   |            |   |   |
H — C = C — C — H    H — C — C = C — H
```

(d)
```
      :O: H ⌉-            :O: H ⌉-
       ‖  |                |  |
CH3 — C — N:        CH3 — C = N:
```

2.81 P e S são átomos maiores e menos capazes de formar ligações múltiplas entre si, ao contrário dos átomos menores N e O. Todas as ligações em P_4 e S_8 são ligações simples, enquanto N_2 tem uma ligação tripla e, O_2, uma ligação dupla.

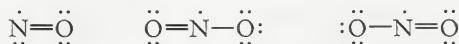
2.83 (a) H—C≡C—H   H—C≡Si—H

H—Si≡Si—H   H—C≡N: :N≡N:

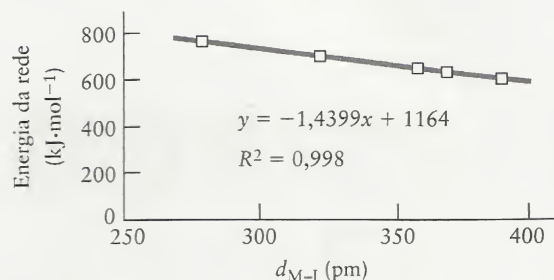
(b) [estruturas de Lewis dos anéis de seis membros com C, N e H]

+ as formas de ressonância adequadas

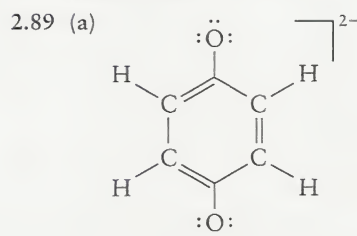
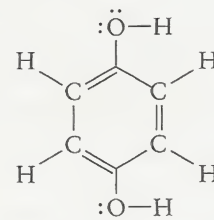
Nota: A possibilidade de desenhar as estruturas sugere que os compostos são factíveis, mais não indica estabilidade. Por exemplo, o anel N_6 tem uma estrutura de Lewis razoável, mas seria muito instável.

2.85 As estruturas de Lewis do NO e do NO_2 são

N=O   O=N—O: :O—N=O

Os dois compostos são radicais.
(a) NO tem uma ligação dupla, mas NO_2 tem ligações N—O que são a média entre uma ligação simples e uma ligação dupla. Assim, NO deve ter uma ligação mais curta e mais forte. Esse fato é confirmado pelas energias de ligação.
(b) As duas ligações N–O em NO_2 são iguais devido às duas formas de ressonância disponíveis.

2.87 (a) Energias da rede cristalina dos iodetos dos metais alcalinos versus $d_{M\text{-}I}$.

Energia da rede ($kJ \cdot mol^{-1}$)
800
600
400
200
0
250 300 350 400
d_{M-I} (pm)
$y = -1{,}4399x + 1164$
$R^2 = 0{,}998$

A concordância é excelente. (b) 656 $kJ \cdot mol^{-1}$ (c) A concordância não é boa. AgI é mais covalente do que os iodetos dos metais alcalinos.

2.89 (a) [estrutura de Lewis do ânion $C_6H_4O_2^{2-}$]

(b) Todos os átomos têm carga formal zero, exceto os dois átomos de oxigênio que têm carga –1. A carga negativa provavelmente está concentrada nos átomos de oxigênio. (c) Como os átomos de oxigênio são os sítios mais negativos e os pares isolados dos átomos de oxigênio são boas bases de Lewis, os prótons se ligarão aos átomos de oxigênio. O composto é conhecido como hidroquinona.

Hidroquinona

2.91

Z	Configuração	Número de elétrons desemparelhados	Elemento	Carga	Estado de energia
26	$[Ar]3d6$	4	Fe	+2	fundamental
52	$[Kr]5s^24d^{10}5p^56s^1$	2	Te	–2	excitado
16	$[Ne]3s^23p^6$	0	S	–2	fundamental
39	$[Kr]4d^1$	1	Y	+2	fundamental
30	$[Ar]4s^23d^8$	2	Zn	+2	excitado

2.93 H—O—N=C=O
H—O—N≡C—O: (+, –)
H—O=N—C=O (+, –)

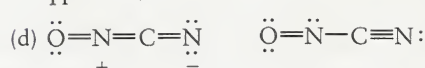
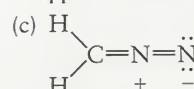
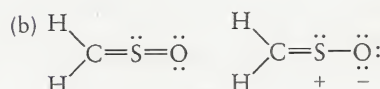
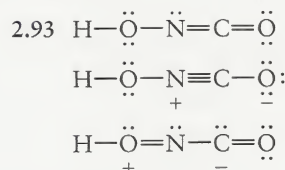
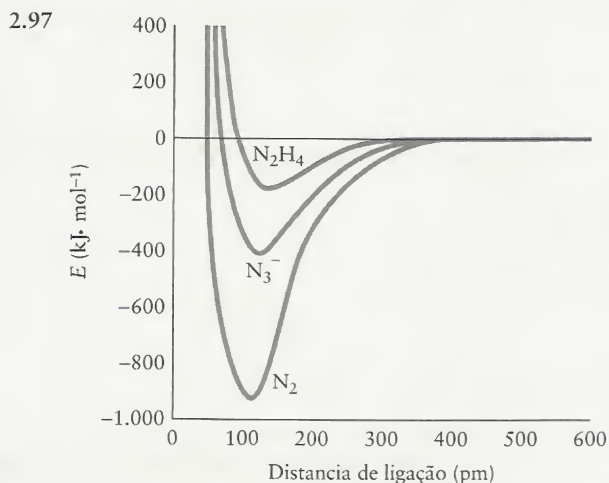
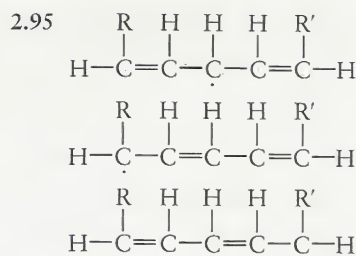
(b) H_2C=S=O H_2C=S—O: (+, –)

(c) H_2C=N=N (+, –)

(d) O=N=C=N (+, –)   O=N—C≡N:

2.95

```
   R  H  H  H  R'
   |  |  |  |  |
H—C=C—C—C=C—H
      •
   R  H  H  H  R'
   |  |  |  |  |
H—C—C=C—C=C—H
   •
   R  H  H  H  R'
   |  |  |  |  |
H—C=C—C=C—C—H
            •
```

2.97

O poço de energia potencial é mais fundo para N_2 (N≡N), depois para N_3^- (N=N), e finalmente para N_2H_4 (N–N).

2.99 (a) I: Tl_2O_3; II: Tl_2O. (b) + 3; + 1. (c) $[Xe]f^{14}5d^{10}$; $[Xe]f^{14}5d^{10}6s^2$. (d) Como o composto II tem ponto de fusão mais baixo, ele é provavelmente mais covalente, o que é coerente com o fato de que o íon +3 é mais polarizante.

2.101 O grupo alquino tem a ligação C–H mais rígida porque a constante de força k maior resulta em uma freqüência de absorção mais alta.

2.103 (a)

```
     :O:  ⌉⁻
      ‖
:O—Cl=O
      |+
     :O:
```

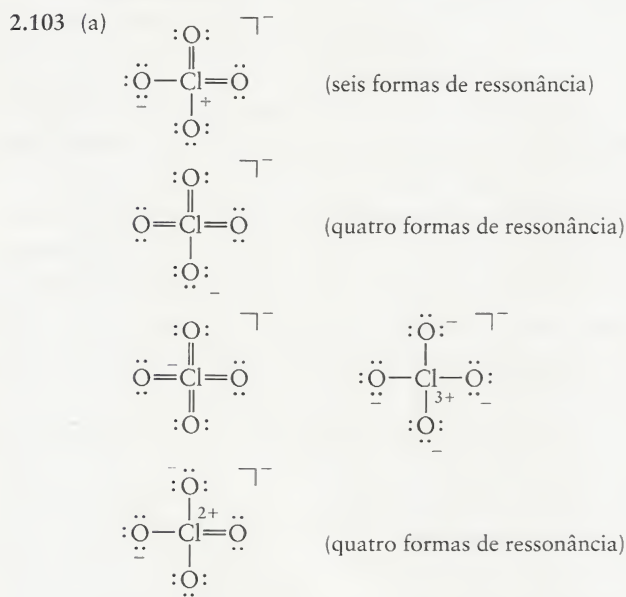
(seis formas de ressonância)

```
     :O:  ⌉⁻
      ‖
 O=Cl=O
      |
     :O:⁻
```

(quatro formas de ressonância)

```
     :O:  ⌉⁻              :O:⁻  ⌉⁻
      ‖                     |
 O=Cl=O              :O—Cl—O:⁻
      ‖                     |3+
     :O:                   :O:⁻
```

```
     :O:  ⌉⁻
      |2+
:O—Cl=O
      |
     :O:
```

(quatro formas de ressonância)

A segunda e a terceira estruturas são mais plausíveis. (b) A terceira estrutura se encaixa melhor nessas observações (c) +7; a estrutura com todas as ligações simples se enquadra melhor nesses critérios. (d) Os procedimentos (a) e (b) são coerentes, mas o procedimento (d) não é, o que é razoável, porque os números de oxidação implicam ligações iônicas.

Capítulo 3

3.1 (a) pirâmide trigonal; (b) um; (c) um pouco menor do que 109,5°.

3.3 (a) curvo ou angular; (b) um pouco menos de 120°

3.5 (a) linear; (b) um pouco menos de 180°

3.7 (a)

```
      :Cl:
       |
:Cl—S—Cl:
       |
      :Cl:
```

AX_4E balanço

(b)

```
:Cl—I—Cl:
      |
     :Cl:
```

AX_3E_2 Em T

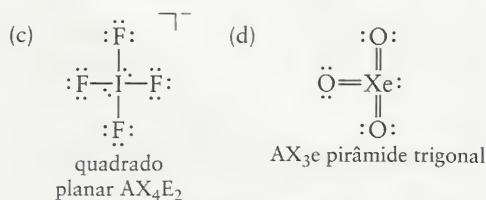
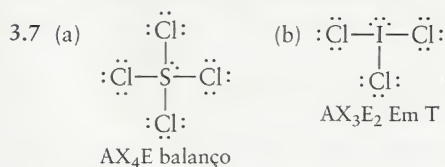
(c)

```
      :F:  ⌉⁻
       |
 :F—I—F:
       |
      :F:
```

quadrado planar AX_4E_2

(d)

```
      :O:
       ‖
  O=Xe:
       ‖
      :O:
```

AX_3e pirâmide trigonal

3.9 (a) linear, 180°, AX_2E_3; (b) bipirâmide trigonal, três de 120° e dois de 90°, AX_5; (c) tetraédrico, 109,5°, AX_4; (d) angular, três de um pouco menos de 120°, AX_2E

3.11 (a)

```
      :F:
       |
:Cl—C—F:
       |
      :F:
```

AX_4, 109,5° tetraédrico

(b)

```
       :Cl:
        |
:Cl—Te—Cl:
        |
       :Cl:
```

AX_4E, 90° e 120° balanço

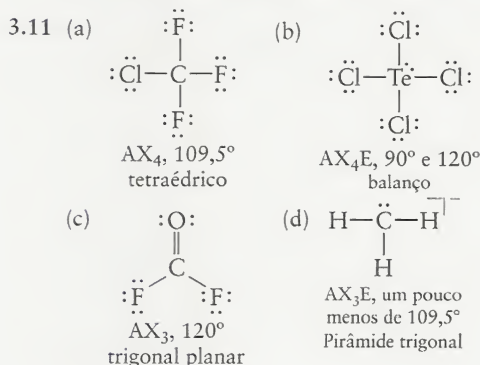
(c)

```
     :O:
      ‖
      C
    /   \
  :F     :F:
```

AX_3, 120° trigonal planar

(d)

```
H—C—H  ⌉⁻
   |
   H
```

AX_3E, um pouco menos de 109,5° Pirâmide trigonal

3.13 Os ângulos a e b são 120° e o ângulo c é 109,5° na 2,4-pentanodiona. Todos os ângulos são próximos de 120° no íon acetoacetonato. (b) As maiores diferenças ocorrem na hibridação do grupo CH_2, originalmente sp^3, que passa a sp^2 quando perde o íon hidrogênio.

3.15 um pouco menor que 120° (b) 180° (c) 180° (d) um pouco menor que 109,5°

3.17 (a)

```
    H
    |
H—C—Cl:
    |
   :Cl:
```

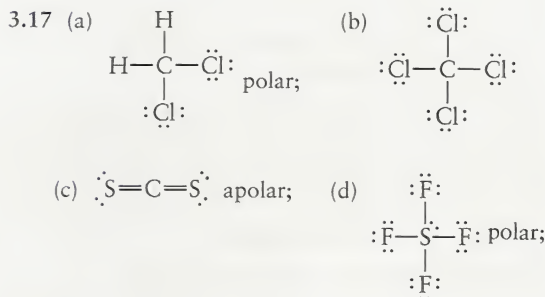
polar;

(b)

```
      :Cl:
       |
:Cl—C—Cl:
       |
      :Cl:
```

apolar;

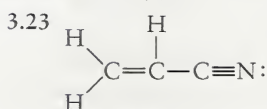
(c) S=C=S apolar; (d)

```
      :F:
       |
 :F—S—F:
       |
      :F:
```

polar;

3.19 (a) polar; (b) apolar; (c) polar

3.21 (a) 1 e 2; (b) 1

3.23

```
H        H
 \       |
  C=C—C≡N:
 /
H
```

Os átomos de carbono em CH_2 e CH são hibridados sp^2 com ângulos de ligação 120°. O terceiro átomo de carbono é hibridado sp com ângulo de ligação 180°.

3.25 (a) tetraédrico, 109,5°; (b) tetraédrico em torno dos átomos de carbono, 109,5°, ângulo C–Be–C igual a 180°; (c) angular, um pouco menor que 120°; (d) angular, um pouco menor que 120°

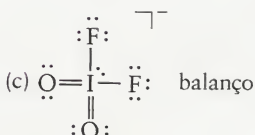
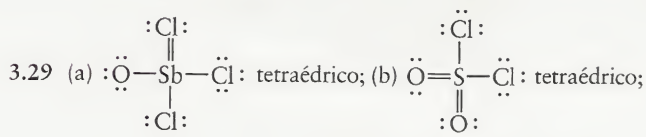
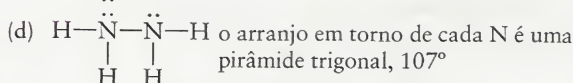
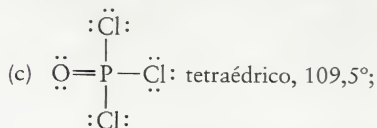
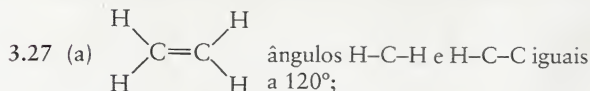
3.27 (a) $H_2C{=}CH_2$ ângulos H–C–H e H–C–C iguais a 120°;

(b) :C̈l—C≡N: linear 180°;

(c) $O{=}PCl_3$ (:C̈l: acima e abaixo de P) tetraédrico, 109,5°;

(d) H—N̈(H)—N̈(H)—H o arranjo em torno de cada N é uma pirâmide trigonal, 107°

3.29 (a) :Ö—Sb(=Cl)(—Cl)—C̈l: tetraédrico; (b) Ö=S(—Cl)(=O)—C̈l: tetraédrico;

(c) $[O{=}I(F)(=O)—F]^-$ balanço

3.31 (a) na direção dos vértices de um tetraedro; (b) separados por 180°; (c) na direção dos vértices de um octaedro; (d) na direção de um triângulo equilátero (trigonal planar).

3.33 (a) sp^3d; (b) sp^2; (c) sp^3; (d) sp

3.35 (a) sp^2; (b) sp^3; (c) sp^3d; (d) sp^3

3.37 (a) sp^3; (b) sp^3d^2; (c) sp^3d; (d) sp^3

3.39 aumenta

3.41 $\int h_1h_2 d\tau = \int (s + p_x + p_y + p_z)(s - p_x + p_y - p_z)d\tau =$

$$\int (s^2 - sp_x + sp_y - sp_z + sp_x - p_x^2 + p_xp_y - p_xp_z + sp_y - p_xp_y + p_y^2 - p_yp_z + sp_z - p_zp_x + p_zp_y - p_z^2)d\tau$$

A integral de uma soma pode ser escrita como a soma das integrais:

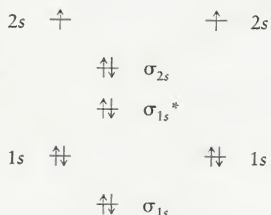
$$\int s^2 d\tau - \int sp_x d\tau + \int sp_y d\tau - \int sp_z d\tau + \cdots$$

Como as funções de onda do hidrogênio são mutuamente ortogonais, a soma de integrais simplifica a:

$$\int s^2 d\tau - \int p_x^2 d\tau + \int p_y^2 d\tau - \int p_z^2 d\tau = 1 - 1 + 1 - 1 = 0$$

3.43 $\lambda = 0{,}67$, $sp^{0{,}67}$

3.45 (a) Li_2, $BO = \frac{1}{2}(2 + 2 - 2) = 1$

diamagnético, sem elétrons desemparelhados

— σ_{2s}^*
2s ↑ ↑ 2s
↑↓ σ_{2s}
↑↓ σ_{1s}^*
1s ↑↓ ↑↓ 1s
↑↓ σ_{1s}

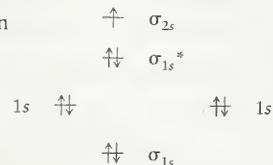
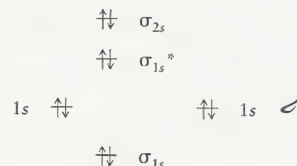
(b) Li_2^+, $BO = \frac{1}{2}(2 - 2 + 2) = \frac{1}{2}$

paramagnético, um elétron desemparelhado

— σ_{2s}^*
2s ↑ — 2s
↑ σ_{2s}
↑↓ σ_{1s}^*
1s ↑↓ ↑↓ 1s
↑↓ σ_{1s}

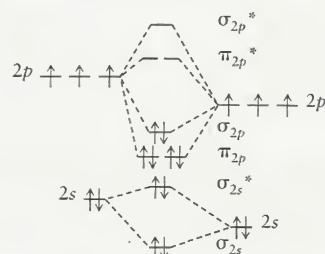
(c) Li_2^-, $BO = \frac{1}{2}(2 + 2 - 2 - 1) = \frac{1}{2}$

paramagnético, um elétron desemparelhado

↑ σ_{2s}^*
2s ↑ ↑↓ 2s
↑↓ σ_{2s}
↑↓ σ_{1s}^*
1s ↑↓ ↑↓ 1s
↑↓ σ_{1s}

3.47 (a) (1) $\sigma_{2s}^2\, \sigma_{2s}^{*2}\, \sigma_{2p}^2\, \pi_{2p_x}^2\, \pi_{2p_y}^2\, \pi_{2p_x}^{*2}\, \pi_{2p_y}^{*1}$
(2) $\sigma_{2s}^2\, \sigma_{2s}^{*2}\, \sigma_{2p}^2\, \pi_{2p_x}^2\, \pi_{2p_y}^2\, \pi_{2p}^{*1}$
(3) $\sigma_{2s}^2\, \sigma_{2s}^{*2}\, \sigma_{2p}^2\, \pi_{2p_x}^2\, \pi_{2p_y}^2\, \pi_{2p_x}^{*2}\, \pi_{2p_y}^{*2}$
(b) (1) 1,5; (2) 2,5; (3) 1; (c) (1) e (2) são paramagnéticos; (d) π nos três casos

3.49 (a) Veja a Figura 3.34 com referência ao diagrama de níveis de energia de N_2. (b) O átomo de nitrogênio é mais eletronegativo, o que faz com que seus elétrons tenham energia menor do que os de C. Isso levará todos os orbitais de ligação a ficar mais próximos de N do que de C, em energia, e levará todos os orbitais de antiligação a ficar mais próximos de C, em energia.

Diagrama de níveis de energia de CN^-:

σ_{2p}^*
π_{2p}^*
2p ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ 2p
↑↓ σ_{2p}
↑↓ ↑↓ π_{2p}
2s ↑↓ ↑↓ σ_{2s}^*
↑↓ 2s
↑↓ σ_{2s}

Níveis de energia em C Níveis de energia em N

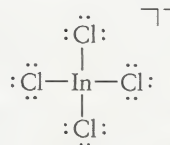
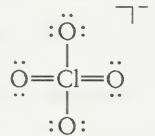
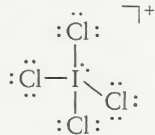
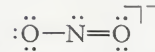
(c) Os elétrons dos orbitais de ligação terão maior probabilidade de estar em N porque ele é mais eletronegativo e seus orbitais têm energia mais baixa.

3.51 $\sigma_{2s}^2\, \sigma_{2s}^{*2}\, \pi_{2p_x}^1\, \pi_{2p_y}^1$, ordem de ligação = 1; (b) $\sigma_{2s}^2\, \sigma_{2s}^{*2}$ ordem de ligação = 0; (c) $\sigma_{2s}^2\, \sigma_{2s}^{*2}\, \sigma_{2p}^2\, \pi_{2p_x}^2\, \pi_{2p_y}^2\, \pi_{2p_x}^{*2}\, \pi_{2p_y}^{*2}$ ordem de ligação = 1

3.53 Essas moléculas são todas paramagnéticas: (a) dois elétrons desemparelhados; (b) um; (c) um.

3.55 (a) F_2 tem ordem de ligação 1; F_2^- tem ordem de ligação 1/2. F_2 tem a ligação mais forte. (b) B_2 tem ordem de ligação 1; B_2^+ tem ordem de ligação 1/2. B_2 tem a ligação mais forte.

3.57 A condutividade de um semicondutor aumenta com a temperatura porque um número crescente de elétrons é admitido na banda de condução. A condutividade de um metal diminui porque o movimento dos elétrons reduz a migração de elétrons.

3.59 (a) In e Ga; (b) P e Sb

3.61 Dada a integral de recobrimento, $S = \int \Psi_{A1s}\Psi_{B1s}d\tau$, o orbital de ligação, $\Psi = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s}$, e o fato de que os orbitais atômicos são normalizados, temos de encontrar a constante de normalização N do orbital de ligação Ψ tal que

$$\int N^2\Psi^2 d\tau = N^2\int(\Psi_{A1s} + \Psi_{B1s})^2 d\tau = 1$$
$$N^2\int(\Psi_{A1s} + \Psi_{B1s})^2 d\tau$$
$$= N^2\int(\Psi_{A1s}{}^2 + 2\Psi_{A1s}\Psi_{B1s} + \Psi_{B1s}{}^2)^2 d\tau$$
$$= N^2\int\left(\int\Psi_{A1s}{}^2 d\tau + \int\Psi_{A1s}\Psi_{B1s}d\tau\int\Psi_{B1s}^2 d\tau\right)$$

Dada a definição precedente de integral de recobrimento e o fato de que os orbitais atômicos são normalizados, essa expressão se simplifica a $N^2(1 + 2S + 1) = 1$.

Portanto, $N = \sqrt{\frac{1}{2 + 2S}}$

3.63 O orbital molecular antiligante é obtido pela diferença entre dois orbitais atômicos que são proporcionais a e^{-r/a_0}. A meio caminho entre os dois núcleos, a distância ao primeiro núcleo, r_1, é igual à distância ao segundo núcleo, r_2, e o orbital antiligante é proporcional a $\Psi \propto e^{-r/a_0} - e^{-r/a_0} = 0$.

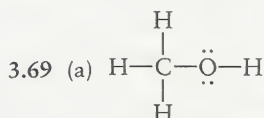
3.65 (a) $[InCl_4]^-$: tetraédrico, sp^3, todos os ângulos Cl–In–Cl = 109,5°, não-polar

(b) $[ClO_4]^-$: tetraédrico, sp^3, todos os ângulos O–Cl–O = 109,5°, não-polar

(c) $[ICl_4]^+$: balanço, sp^3d, ângulos Cl–I–Cl = 90°, 120° e 180°, polar

(d) $[O{-}N{=}O]^-$: angular, ângulo de ligação O–N–O ligeiramente menor do que 120°, polar

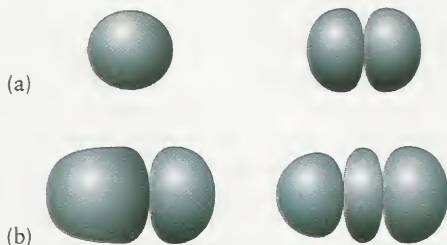
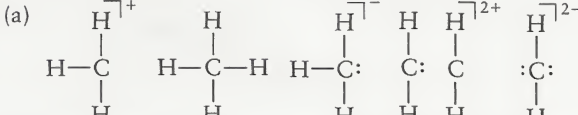
3.67 (a) SiF_4; (b) SF_6; (c) AsF_5

3.69 (a) $H_3C{-}\ddot{O}{-}H$

(b) ângulos H–C–O e H–C–H são 109,5°, o ângulo C–O–H é ligeiramente menor do que 109,5° e, portanto, a hibridação de C e O é sp^3; (c) polar.

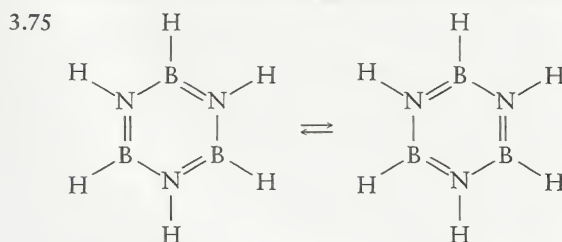
3.71

Ligante | Antiligante

(a)

(b)

(c) Os orbitais ligantes e antiligantes de HF parecem diferentes porque um orbital p do átomo F é usado para construir esses orbitais. No caso da molécula H_2, orbitais s de cada átomo são usados.

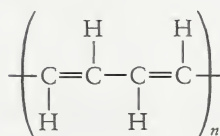
3.73 (a) $CF^- > CF > CF^+$. (b) CF^+, porque não tem elétrons desemparelhados; CF tem um elétron desemparelhado e CF^- tem dois.

3.75 (estruturas de ressonância do borazina, $B_3N_3H_6$)

Os orbitais dos átomos B e N têm hibridação sp^2.

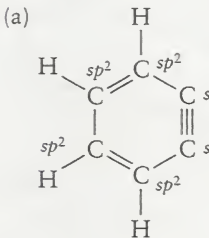
3.77 (a) $[CH_3]^+$, CH_4, $[CH_3]^-$, $[CH_2]^{2+}$, $[CH_2]^{2-}$

(b) Nenhum deles é radical. (c) $CH_2{}^{2-} < CH_3{}^- < CH_4 < CH_3{}^+ < CH_2{}^{2+}$

3.79 (a) acetileno: H–C≡C–H

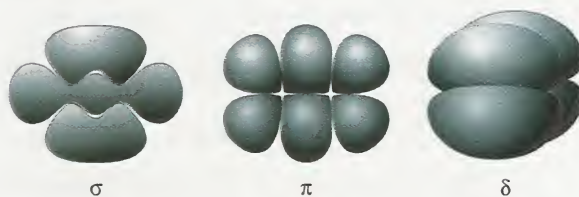
polímero: $-(CH{=}CH{-}CH{=}CH)_n-$

As formas de ressonância da estrutura de Lewis do poliacetileno mostram que os elétrons podem estar deslocalizados pela cadeia de carbonos.

Esse tipo de ressonância não é possível no polietileno.

3.81 (a) $\Delta E = \frac{h^2}{8mN^2R^2}\left[\left(\frac{N}{2}+1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2\right] = \frac{h^2(N+1)}{8mN^2R^2}$

Para mudar o comprimento de onda de absorção para comprimentos de onda maiores (menor energia), o tamanho da cadeia de carbonos, N, deve aumentar.

3.83 (a)

σ π δ

(b) σ > π > δ

3.85 (a) A ordem total da ligação π cairia de três para dois. (b) a ordem total da ligação π cairia de três para dois. Ambos são paramagnéticos.

3.87 (a) (estrutura do benzino: quatro carbonos sp^2 e dois carbonos sp)

(b) O benzino seria muito reativo porque os dois átomos de carbono hibridados sp são forçados a manter uma estrutura muito tensionada em comparação com a estrutura linear associada a sua hibridação.

3.89 (a) Todos os átomos de carbono têm hibridação sp^3. (b) Os ângulos de ligação C–C–C, H–C–H e H–C–C devem ser 109,5°. (c) Devido à estrutura de anel, entretanto, os ângu-

los C–C–C devem ser 60°. (d) A ligação σ deverá ter a densidade eletrônica da ligação localizada em uma linha entre os dois átomos que formam essa ligação. (e) Se os átomos C têm verdadeiramente hibridação sp^3, os orbitais de ligação não precisam necessariamente ficar sobre a linha entre os átomos.

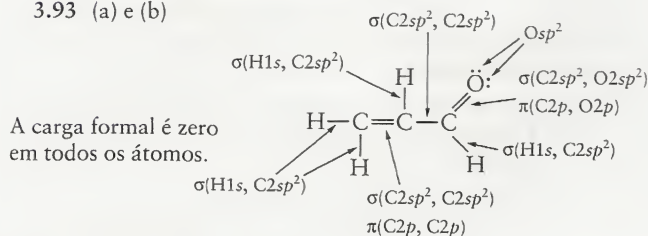
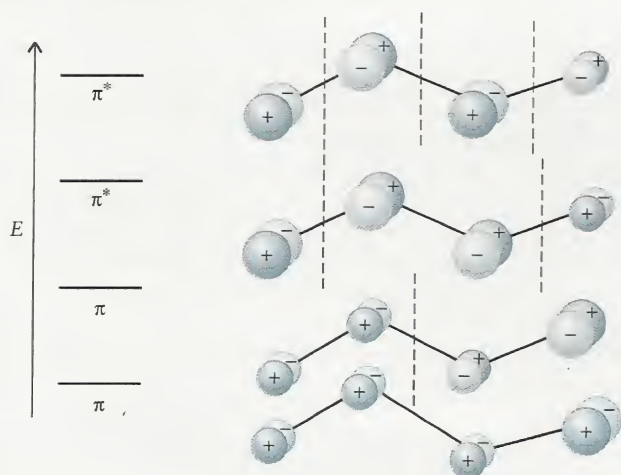
3.91 Em (a) e (d) uma transição n - π^* é possível, porque essas moléculas têm um átomo com um par de elétrons isolado e uma ligação π nesse átomo.

3.93 (a) e (b)

A carga formal é zero em todos os átomos.

σ(C2sp^2, C2sp^2); Osp^2; σ(H1s, C2sp^2); σ(C2sp^2, O2sp^2); π(C2p, O2p); σ(H1s, C2sp^2); σ(H1s, C2sp^2); σ(C2sp^2, C2sp^2) π(C2p, C2p)

(c)

E: π*, π*, π, π

(d) $(C1sp^2 + H1s)^2\ (C1sp^2 + H1s)^2\ (C1sp^2 + C2sp^2)^2\ (C^2sp^2 + H1s)^2\ (C2sp^2 + C3sp^2)^2\ (C3sp^2 + H1s)^2\ (C3sp^2 + Osp^2)^2\ (OSp^2)^2\ (Osp^2)^2\ (\pi)^2\ (\pi)^2$

Capítulo 4

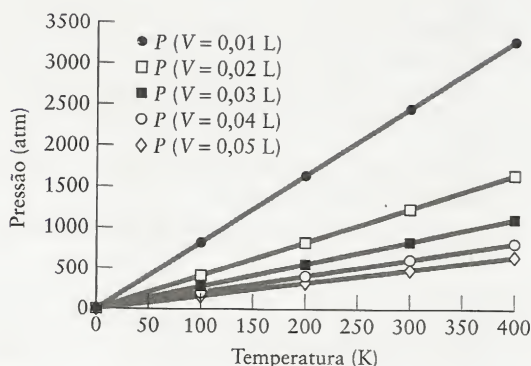
4.1 (a) 8×10^9 Pa; (b) 80 kbar; (c) 6 × Torr; (d) 1×10^6 lb·in^{-2}

4.3 (a) 86 mmHg. (b) O lado ligado ao bulbo está mais alto. (c) 848 Torr.

4.5 909 cm

4.7 $2{,}9 \times 10^3$ lb

4.9 (a)

Pressão (atm) vs Temperatura (K): ● P (V = 0,01 L); □ P (V = 0,02 L); ■ P (V = 0,03 L); ○ P (V = 0,04 L); ◇ P (V = 0,05 L). Eixo y: 0, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500. Eixo x: 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400.

(b) inclinação = $\frac{nR}{V}$ (c) intercepto = 0

4.11 (a) $1{,}5 \times 10^3$ kPa; (b) $4{,}5 \times 10^3$ Torr

4.13 3,31 atm.

4.15 1,6 atm

4.17 O volume deve aumentar em torno de 10% para manter P e T constante.

4.19 (a) 11,8 mL; (b) 0,969 atm; (c) 199 K

4.21 (a) $1{,}06 \times 10^3$ kPa; (b) $4{,}06 \times 10^2$ mL; (c) 0,20 g; (d) $3{,}24 \times 10^5$ mol CH_4; (e) $9{,}2 \times 10^{14}$ atoms

4.23 (a) 63,4 L; (b) 6,32 L

4.25 18,1 L

4.27 4,18 atm

4.29 $2{,}52 \times 10^{-3}$ mol

4.31 (a) 3,6 m^3; (b) $1{,}8 \times 10^2$ m^3

4.33 342°C

4.35 $CO < H_2S < CO_2$

4.37 (a) 1,28 g·L^{-1}; (b) 3,90 g·L^{-1}

4.39 (a) 70. g·mol^{-1}; (b) CHF_3; (c) 2,9 g·L^{-1}

4.41 $C_2H_2Cl_2$

4.43 44,0 g·mol^{-1}

4.45 (a) $3{,}0 \times 10^5$ L; (b) $1{,}0 \times 10^4$ L

4.47 (b) CH_4 está presente em maior quantidade.

4.49 $2{,}4 \times 10^4$ L

4.51 (a) $4{,}25 \times 10^{-3}$ g; (b) HCl; 0,0757 atm

4.53 (a) P_{N_2} = 1,0 atm, P_{H_2} = 2,0 atm; (b) 3,0 atm

4.55 (a) 0,787 atm; (b) 1,03 g

4.57 (a) 739,2 Torr; (b) $H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$; (c) 0,142 g

4.59 $C_{10}H_{10}$

4.61 (a) 154 s; (b) 123 s; (c) 33,0 s; (d) 186 s

4.63 110 g·mol^{-1}; C_8H_{12}

4.65 (a) 4103,2 J·mol^{-1}; (b) 4090,7 J·mol^{-1}; (c) 12,5 J·mol^{-1}

4.67 (a) 627 m·s^{-1}; (b) 458 m·s^{-1}; (c) 378 m·s^{-1}

4.69 0,316

4.71 (a) A velocidade mais provável é a que corresponde ao máximo da curva de distribuição. (b) A percentagem decresce.

4.73 Em temperaturas baixas, as ligações hidrogênio fazem com que as moléculas de HF se atraiam mais fortemente e a pressão cai. Quando a temperatura aumenta, as ligações hidrogênio se quebram e a pressão sobe mais depressa do que para um gás ideal.

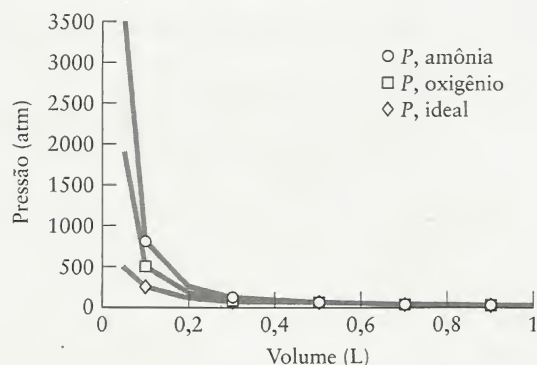
4.75 (a) 1,63; 1,62 atm. (b) 48,9; 38,9 atm. (c) 489; $1{,}88 \times 10^3$ atm. Em pressões baixas, a lei do gás ideal dá esssencialmente o mesmo valor da equação de van der Waals, mas em pressões elevadas existem diferenças importantes.

4.77 (a) e (b)

n	P_{ideal}	$P_{van\ der\ Waals}$	% de desvio*
0,100	2,46	2,44	0,8
0,200	4,92	4,82	2,1
0,300	7,38	7,15	3,2
0,400	9,85	9,44	4,3
0,500	12,31	11,67	5,5

$$^*\%\ \text{de desvio} = \frac{P_{ideal} - P_{van\ der\ Waals}}{P_{van\ der\ Waals}} \times 100$$

(c) $P_{\text{van der Waals}} < P_{\text{ideal}}$, o que sugere que as atrações intermoleculares são mais importantes. (d) em pressões superiores a cerca de 10 atm.

4.79 amônia: $a = 4{,}225\ L^2{\cdot}atm{\cdot}mol^{-2}$; $b = 0{,}037\ 07\ L{\cdot}atm^{-1}$
oxigênio: $a = 1{,}378\ L^2{\cdot}atm{\cdot}mol^{-2}$; $b = 0{,}0318\ 83\ L{\cdot}atm^{-1}$

Claramente, o maior desvio da lei do gás ideal ocorre em volumes baixos ou pressões elevadas. O desvio da amônia é mais forte e suas constantes de van der Waals são maiores do que as do oxigênio. Isso provavelmente acontece porque a amônia é mais polar e sofre interações intermoleculares mais fortes.

4.81 (a) Ö=N̈—Ö: ⟷ :Ö—N̈=Ö
(b) 0,020 ppm

4.83 0,481 M

4.85 (a) $N_2O_4(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ (b) 2,33 atm; (c) 4,65 atm;
(d) $x_{NO_2} = 0{,}426$; $x_{N_2O_4} = 0{,}574$

4.87 (a) N_2H_4; (b) H—N̈—N̈—H (com H em cada N) (c) $4{,}2 \times 10^{-4}$ mol

4.89 $f(10v_{rms})/f(v_{rms}) = 100\ e^{-99Mv_{rms}^2/2RT}$. Não, a distribuição varia conforme temperatura.

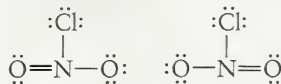
4.91 (a) $x_{COCl_2} = 0{,}090$, $x_{CO} = 0{,}527$, $x_{Cl_2} = 0{,}383$; (b) $7{,}20\ g{\cdot}L^{-1}$

4.93 >2,35 m

4.95 $254\ g{\cdot}mol^{-1}$; $x = 4$

4.97 23,1 g

4.99 (a) $V = 3{,}936 \times 10^7\ pm^3$; $r = 211$ pm. (b) $r = 128$ pm; $V = 8{,}78 \times 10^6\ pm^3$. (c) A diferença entre esses valores mostra que não existe definição simples para os limites de um átomo. O valor de van der Waals obtido da correção para o volume molar é consideravelmente maior do que o raio atômico, devido, talvez, ao maior alcance e às interações fracas entre átomos. Lembre-se de que o valor da constante b de van der Waals é um parâmetro usado para obter um bom ajuste a uma curva e sua interpretação inclui outros fatores além do volume molar.

4.101 (a) $ClNO_2$; (b) $ClNO_2$; (c) Ö=N(—C̈l:)—Ö: ⟷ :Ö—N(—C̈l:)=Ö
(d) trigonal planar. 1

4.103 (a) V = 0,0979 L. (b) $V_{ideal} = 0{,}130\ L < V_{vdW}$; portanto, as forças atrativas dominam.

Capítulo 5

5.1 (a) Forças de London, dipolo-dipolo; (b) Forças de London, dipolo-dipolo; (c) Forças de London, dipolo-dipolo, ligação hidrogênio; (d) Forças de London.

5.3 (b), (c), e (d)

5.5 (b) ≅ (c) < (e) < (a) < (d)

5.7 somente (c)

5.9 II, porque as interações dipolo-dipolo são maiores ao longo do comprimento da cadeia.

5.11 (a) NaCl (composto iônico); (b) butanol (ligação hidrogênio); (c) triiodo-metano (forças de London); (d) H_2O (mais ligações hidrogênio).

5.13 (a) ambas são pirâmides trigonais, PBr_3; (b) SO_2 é angular e CO_2 é linear, SO_2; (c) ambos são trigonais planares, BCl_3.

5.15 0,39; Be^{2+}

5.17 Al^{3+} : Ga^{3+}, 1,4:1; Al^{3+}

5.19 (a) O xenônio tem forças de London mais fortes. (b) Ligações hidrogênio em água. (c) o 2,2-dimetil-propano é mais compacto.

5.21 $1/r^7$

5.23 (a) O *cis*-dicloro-eteno, porque é mais polar; (b) O benzeno a 20°C, porque em temperaturas mais altas as interações intermoleculares se quebram.

5.25 $C_6H_6 < C_6H_5SH < C_6H_5OH$

5.27 CH_4, −162°C; CH_3CH_3, −88,5°C; $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, 28°C; $CH_3(CH_2)_3CH_3$, 36°C; CH_3OH, 64,5°C; CH_3CH_2OH, 78,3°C; $CH_3CHOHCH_3$, 82,5°C; C_5H_9OH (cíclico), 140°C; $C_6H_5CH_2OH$ (anel benzeno), 205°C; $HOCH_2CHOHCH_2OH$, 290°C

5.29 (a) Ligação hidrogênio somente em H_2O. (b) As forças de London aumentam.

5.31 água

5.33 (a) 2; (b) 8; (c) 286 pm

5.35 (a) $2{,}72\ g{\cdot}cm^{-3}$; (b) $0{,}813\ g{\cdot}cm^{-3}$

5.37 (a) 139 pm; (b) 143 pm

5.39 (a) $3{,}73 \times 10^{-22}$ g; (b) 8

5.41 90,7%

5.43 (a) 1 Cs^+, 1 Cl^-, 1 fórmula unitária por célula unitária;
(b) 2 Ti^{2+}, 4 O^{2-}, 2 fórmulas unitárias por célula unitária;
(c) O número de coordenação de Ti^{4+} é 6; o número de coordenação de O^{2-} é 3.

5.45 $YBa_2Cu_3O_7$

5.47 (a) 8; (b) 6; (c) 6

5.49 (a) $3{,}36\ g{\cdot}cm^{-3}$; (b) $4{,}67\ g{\cdot}cm^{-3}$

5.51 (a) A glicose tem forças de London, interações dipolo-dipolo e ligações hidrogênio; a benzofenona tem interações dipolo-dipolo e forças de London; o metano só tem forças de London. As forças de London são mais fortes na benzofenona, porém a glicose experimenta ligações hidrogênio. O metano só experimenta as fracas forças de London.
(b) CH_4 (p.f. = −182°C) < benzofenona (p.f. = 48°C) < glicose (p.f. = 148° − 155°C)

5.53 uma forma de nitreto de boro, dióxido de silício e muitos outros.

5.55 (a) intersticial; o raio atômico do nitrogênio é muito menor do que o do ferro; (b) fica mais forte e resistente, com condutividade elétrica menor.

5.57 condutor metálico na direção paralela aos planos; semicondutor na direção perpendicular aos planos.

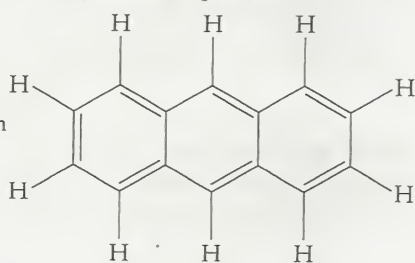
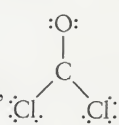
5.59 (a) 2.8 Cu:1 Ni; (b) 15 Sn:1,2 Sb:1 Cu

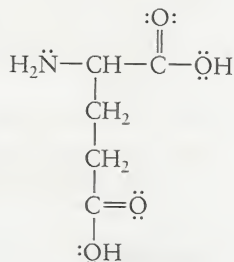
5.61 Como existem muitas maneiras de rodarem e torcerem, essas moléculas não mantêm a geometria cilíndrica. As moléculas só têm ligações simples, que permitem a rotação em torno das ligações; logo, as moléculas podem adotar muitas configurações.

5.63 O uso de um solvente apolar, como o hexano ou o benzeno, etc., para substituir a água deve levar à formação de micelas inversas.

5.65 (a) $8,11 \times 10^5$ pm^2 para o 2,2-dimetil-propano, $9,91 \times 10^5$ pm^2 para o pentano; (b) pentano; (c) pentano

5.67

(a) antraceno, $C_{14}H_{10}$ forças de London

(b) fosgênio, $COCl_2$ forças dipolo-dipolo, forças de London

(c) ácido glutâmico, $C_5H_9NO_4$ ligação hidrogênio, forças dipolo-dipolo, forças de London

$H_2\ddot{N}-CH(CH_2CH_2COOH)-C(=O)-\ddot{O}H$

5.69 (a) tetracloro-metano; (b) água

5.71 $r = [(2,936 \times 10^5)M/d]^{1/3}$ neônio, 170 pm; argônio, 203 pm; criptônio, 225 pm; xenônio, 239 pm; radônio, 246 pm.

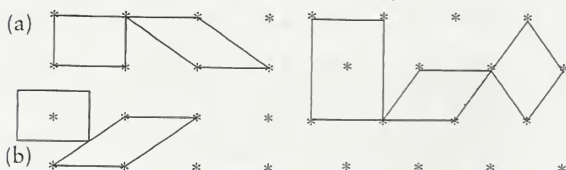
5.73 21,3 g·cm^3

5.75 (a) +2,36; (b)fração de Ti^{2+} = 0,64; fração de Ti^{3+} = 0,36

5.77 (a) verdadeiro; (b) falso; (c) verdadeiro; (d) falso

5.79 Existem várias maneiras de desenhar as células unitárias que, repetidas, gerarão a rede cristalina completa. Alguns exemplos estão aqui. A escolha da célula unitária é determinada por convenções que estão fora do escopo deste livro (a menor célula unitária que indica toda a simetria existente em uma rede é, usualmente, a escolhida).

(a)

(b)

5.81 Em um sal como o cloreto de sódio ou o brometo de sódio, todas as interações são iônicas. No acetato de sódio ou no metóxido de sódio, os ânions orgânicos têm as cargas negativas localizadas principalmente no átomo de oxigênio. A parte de carbono da molécula interage com o resto da rede cristalina através de forças de London. Em geral, os sais orgânicos sólidos não são tão duros como as substâncias iônicas puras e têm pontos de fusão mais baixos.

5.83 Os vidros fundem-se em temperaturas mais baixas quando a quantidade de outros materiais aumenta em relação ao SiO_2. A sílica fundida é predominantemente SiO_2, com poucas impurezas. Esse vidro é o mais refratório, o que significa que ele pode ser usado rotineiramente em reações que devem ser conduzidas em temperaturas acima de 1.000°C. O Vycor, que é 96% SiO_2, pode ser usado em temperaturas da ordem de 900°C, e o vidro normal de borossilicato até temperaturas de cerca de 550°C. Os vidros de borossilicatos (Pyrex ou Kimax) são comumente usados porque seus pontos de amolecimento mais baixos permitem que eles sejam moldados mais facilmente e transformados nos diferentes tipos de objetos de vidro.

5.85 38,1 g Fe_2O_3

5.87 MA_2

5.89 35%

5.91 (a) 48%; (b) 26%; a célula fcc é empacotada mais eficientemente

5.93 A solução está em mostrar que a distância extra percorrida pelos raios X 2 deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda para que os raios X 1 e 2 estejam em fase quando deixarem o cristal.

5.95 5,074°

5.97 633 K

Capítulo 6

6.1 (a) isolado; (b) fechado; (c) isolado; (d) aberto; (e) fechado; (f) aberto.

6.3 (a) 29 J; (b) positivo

6.5 +864 kJ

6.7 (a) contra; (b) 490 J

6.9 +5500 kJ

6.11 −1626 kJ

6.13 (a) verdadeiro, se nenhum trabalho for feito; (b) sempre verdadeiro; (c) sempre falso; (d) só é verdadeiro se $w = 0$; (e) sempre verdadeiro.

6.15 (a) 256,3 kJ; (b) 94,3%

6.17 (a) 25°C

6.19 14,8 kJ·(°C)$^{-1}$

6.21 (a) −226 J; (b) −326 J

6.23 NO_2. Moléculas mais complexas têm mais vibrações, nas quais é possível armazenar energia.

6.25 (a) −90,6 J; (b) −54,4 J

6.27 (a) $\frac{5}{2}R$; (b) $3R$; (c) $\frac{3}{2}R$; (d) $\frac{5}{2}R$

6.29 $2,49 \times 10^{27}$ fótons

6.31 (a) Cu; (b) 8,90 g·cm^{-3}

6.33 (a) 8.22 kJ·mol^{-1}; (b) 43,5 kJ·mol^{-1}

6.35 33,4 kJ

6.37 31°C

6.39 (a) 448 kJ; (b) $1,47 \times 10^3$ kJ; (c) 352 g

6.41 (a) 19,2 g; (b) $-1,3 \times 10^5$ kJ

6.43 (a) $1,9 \times 10^5$ kJ; (b) 7.6×10^6 kJ

6.45 +7 kJ

6.47 31°C

6.49 $+23{,}9 \times 10^3$ kJ·L^{-1}

6.51 +1,90 kJ·mol^{-1}

6.53 −197,78 kJ

6.55 −312 kJ·mol^{-1}

6.57 −2987 kJ·mol^{-1}

6.59 −184,6 kJ

6.61 +11,3 kJ

6.63 −444 kJ·mol^{-1}

6.65 (a) −286 kJ·mol^{-1}; (b) −257 kJ·mol^{-1}; (c) +227 kJ·mol^{-1}; (d) −1 kJ·mol^{-1}

6.67 2564 kJ·mol^{-1}

6.69 (a) −412 kJ·mol^{-1}; (b) 673 kJ·mol^{-1}; (c) +63 kJ·mol^{-1}

6.71 (a) −1272 kJ·mol^{-1}; (b) −460 kJ·mol^{-1}; (c) 0 kJ·mol^{-1}

6.73 (a) +248 kJ·mol^{-1}; (b) −45 kJ·mol^{-1}; (c) −115 kJ·mol^{-1}

6.75 +228 kJ, aproximadamente

6.77 (a) 33,93 kJ·mol^{-1}. (b) 30,94 kJ·mol^{-1}. (c) C_P varia com a temperatura.

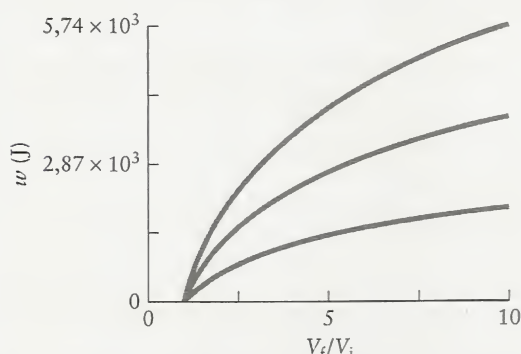
6.79 Se aumentamos a temperatura de uma substância de T_1 até T_2, a entalpia da substância cresce de H_1 até H_2, em que $H_2 - H_1 = C_P(T_2 - T_1)$ Portanto, a entalpia de qualquer reagente ou produto na temperatura final está relacionada à entalpia na temperatura inicial por $H_2 = H_1 + C_P(T_2 - T_1)$ Essa expressão se aplica a todas as substâncias que tomam parte na reação; logo,

$H_{m,2}° = H_{m,2}°$(produtos) − $H_{m,2}°$(reagentes) = [$H_{m,1}°$(produtos) + $C_{P,m}$(produtos)$(T_2 - T_1)$] − [$H_{m,1}°$(reagentes) + $C_{P,m}$(reagentes)$(T_2 - T_1)$] = [$H_{m,1}°$(produtos) − $H_{m,1}°$(reagentes) + [$C_{P,m}$(produtos) − $C_{P,m}$(reagentes)] × $(T_2 - T_1) = \Delta H_{r,1}° + \Delta C_P(T_2 - T_1)$, que é a lei de Kirchhoff.

6.81 132,1 kJ

6.83 12,71 kJ·mol^{-1}

6.85 (a) n = 1,0 T = 300 V_f/V_i = 1 a 10

w (J): 0; $2{,}87 \times 10^3$; $5{,}74 \times 10^3$
V_f/V_i: 0; 5; 10

(b) Mais. (c) A segunda expansão produz menos trabalho.

6.87 3 g

6.89 (a) $C_6H_5NH_2(l) + \frac{31}{4} O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + \frac{7}{2} H_2O(l) + \frac{1}{2} N_2(g)$;

(b) $m_{CO_2} = 0{,}4873$ g, $m_{H_2O} = 0{,}1188$ g $m_{N_2} = 0{,}02639$ g;

(c) 0,999 atm

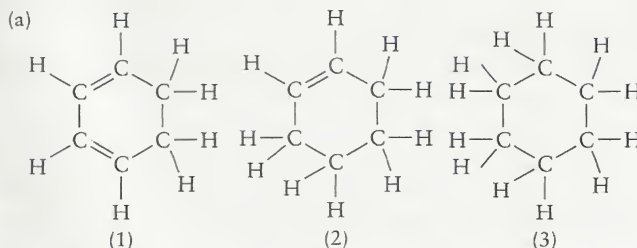
6.91 (a) +131,29 kJ·mol^{-1}, endotérmico; (b) +623 kJ

6.93 (a) 14,7 mol; (b) $4{,}2 \times 10^3$ kJ

6.95 (a) −3,72 kJ; (b) −3135,5 kJ; (c) −3141,7 kJ

6.97 (a) −1,33 kJ; (b) −53,2 kJ·mol^{-1}

6.99

(a) (1) (2) (3)

(b) −372 kJ. (c) −205,4 kJ·mol^{-1}. (d) A hidrogenação do benzeno é muito menos exotérmica do que o predito pelas estimativas de entalpia de ligação. Parte dessa diferença pode ser resultante da imprecisão do uso de valores médios, mas a diferença é tão grande que essa explicação não é suficiente. Como era de se esperar, a energia de ressonância do benzeno faz com que ele seja mais estável do que o predito pelo tratamento da molécula como um conjunto de três ligações duplas isoladas e três ligações simples isoladas. A diferença entre esses dois valores [−205 kJ − (−372 kJ) = 167 kJ] é uma medida da maior estabilidade do benzeno em relação à predição da estrutura de Kekulé.

6.101 (a) +2326 kJ·mol^{-1}. (b) +3547 kJ. (c) Mais estável. (d) 20 kJ por átomo de carbono. (e) 25 kJ por átomo de carbono. (f) A estabilização por átomo de carbono em C_{60} é um pouco menor do que no benzeno, o que está de acordo com o esperado, já que a geometria da molécula C_{60} é forçosamente curva.

6.103 As equações de combustão mostram que as diferenças são (1) o consumo de 18/4 mols de $O_2(g)$ e (2) a produção de mais 6 mols de $H_2O(l)$ na combustão da anilina. Como $\Delta H_f°$ de $O_2(g)$ é zero, a diferença total é a produção de mais 3 mols de $H_2O(l)$, ou −857,5 kJ.

6.105 (a) 33,5 g. (b) A massa molar da sacarose é 71% maior do que a do ácido láurico, mas a sacarose produz 23% menos energia na conversão em dióxido de carbono do que o ácido láurico.

6.107 (a) −20,5 kJ·mol^{-1}; (b) ácido fumárico; (c) ΔU.

6.109 (a) 1,5 L; (b) $SO_2(g)$; (c) 1,1 L; (d) +40 J, contra o sistema; (e) −2970 J, calor deixa o sistema; (f) −2930 J

Capítulo 7

7.1 (a) 0,341 J·K^{-1}·s^{-1}. (b) 29,5 kJ·K^{-1}·dia^{-1}. (c) Menos, porque na equação $\Delta S = \frac{-\Delta H}{T}$ se T é maior, ΔS é menor.

7.3 (a) 0,22 J·K^{-1}. (b) 0,17 J·K^{-1}. (c) A variação de entropia é menor em temperaturas mais altas porque a matéria já está mais desorganizada.

7.5 (a) 6,80 J·K^{-1}; (b) 4,08 J·K^{-1}

7.7 (a) 14.8 J·K^{-1}

7.9 Façamos o bloco 1 ganhar 1 J de energia (q_1 = 1 J) e o bloco 2 perder 1 J (q_2 = −1 J). A variação total de entropia será:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{bloco 1}} + \Delta S_{\text{bloco 2}} = \frac{1\text{ J}}{T_1} + \frac{-1\text{ J}}{T_2}$$ em que T_1 e T_2 são as temperaturas do bloco 1 e do bloco 2, respectivamente. Para que o processo seja espontâneo, ΔS deve ser maior do que zero e, portanto, T_2 deve ser maior do que T_1.

7.11 (a) −22,0 J·K^{-1}; (b) + 134 J·K^{-1}

7.13 (a) 290 K. (b) 293,9 K. (c) Esses números estão em acordo razoável. (d) Como o etanal não ferve a 298 K, a entalpia e a entropia de vaporização calculadas a partir dos dados do Apêndice 2A não são exatas.

7.15 (a) 253 K. (b) Da literatura, T_b é 248 K. A regra de Trouton dá um valor estimado razoável da temperatura de ebulição.

7.17 (a) 30 kJ·mol^{-1}; (b) −11 J·K^{-1}

7.19 COF_2. COF_2 e BF_3 são moléculas trigonais planares, mas COF_2 poderia ter grau maior de desordem, com os átomos de flúor e oxigênio ocupando locais diferentes no cristal. BF_3 é uma molécula simétrica e esse grau de desordem não é possível.

7.21 14,9 J·K^{-1}

7.23 (a) HBr(g); (b) NH_3(9); (c) I_2(l); (d) 1,0 mol Ar(g) em 1,00 atm

7.25 C(s, diamante) < H_2O(s) < H_2O(l) < H_2O(g). O diamante é um sólido monoatômico com ligações covalentes e tem menos desordem do que H_2O(s), cuja estrutura é mantida por forças intermoleculares, mais fracas. A entropia das três fases da água aumenta na passagem de sólido a líquido e, depois, a gás.

7.27 (a) Bromo. A 298 K, o bromo é um líquido e o iodo é um sólido, e o líquido tem entropia maior do que o sólido. (b) 1-penteno tem cadeia mais flexível; logo, o 1-penteno terá entropia maior. (c) Eteno, porque é um gás. O polietileno é um sólido. Também, para a mesma massa, uma amostra de eteno será composta de muitas moléculas pequenas, enquanto que o polietileno será formado por um número menor de moléculas maiores.

7.29 (a) diminui; (b) aumenta; (c) diminui.

7.31 $\Delta S_C > \Delta S_A > \Delta S_B$

7.33 (a) −163,34 J·K^{-1}·mol^{-1}; a variação de entropia é negativa porque 1 mol de um líquido forma-se a partir de 1,5 mols de gás. (b) −86,5 J·K^{-1}·mol^{-1}; entropia é negativa porque o número de mols de gás diminui. (c) + 160,6 J·K^{-1}·mol^{-1}; a entropia é positiva porque gás é produzido. (d) −36,8 J·K^{-1}·mol^{-1}; os quatro mols de produtos sólidos têm mais ordem (têm estruturas mais simples) do que os quatro mols de reagente.

7.35 $$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{C_{P,m}dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{P,m}}{T}dT = \int_{T_1}^{T_2}\frac{a + bT + (c/T^2)}{T}dT$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} aT^{-1} + b + cT^{-3}\, dT = a\ln T + bT - \tfrac{1}{2}cT^{-2}\Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$= a\left(\ln\frac{T_2}{T_1}\right) + b(T_2 - T_1) - \tfrac{1}{2}c(T_2^{-2} - T_1^{-2})$$

ΔS (mean) = 3,25 J·mol^{-1}·K^{-1}; ΔS (true) 3,31 J·mol^{-1}·K^{-1}; 1,8% erro

7.37 111 J·K^{-1}·mol^{-1}

7.39 $\Delta S_{H_2O\ quente}$ = − 11,07 J·K^{-1}, $\Delta S_{H_2O\ fria}$ = +11,85 J·K^{-1}, ΔS_{tot} = +0,78 J·K^{-1}

7.41 (a) ΔS_{sis} = +73,4 J·K^{-1}, ΔS_{viz} = −73,4 J·K^{-1};
(b) ΔS_{sis} = +29,0 J·K^{-1}, ΔS_{viz} = −29,0 J·K^{-1};
(c) ΔS_{sis} = −29,0 J·K^{-1}, ΔS_{viz} = +29,0 J·K^{-1}

7.43 (a) ΔS_{tot} = 0, e ΔS_{viz} = −ΔS = −3,84 J·1K^{-1};
(b) ΔS_{tot} = +3,84 J·K^{-1}, ΔS_{viz} = 0, ΔS = +3,84 J·K^{-1}

7.45 As reações exotérmicas provocam o aumento da desordem porque liberam calor para as vizinhanças. Em conseqüência, reações fortemente exotérmicas são espontâneas, mesmo se a variação de entropia do sistema for negativa.

7.47 (a) $\Delta H_r°$ = −235,8 kJ·mol^{-1}, $\Delta S_r°$ = − 133,17 J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta G_r°$ = −196,1 kJ·mol^{-1}; (b) $\Delta H_r°$ = +11,5 kJ·mol^{-1}, $\Delta S_r°$ −149,7 J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta G_r°$ +56,2 kJ·mol^{-1}; (c) $\Delta H_r°$ −57,20 kJ·mol^{-1}, $\Delta S_r°$ −175,83 J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta G_r°$ = −4,80 kJ·mol^{-1}

7.49 (a) $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$, $\Delta H_r°$ = −46,11 kJ·mol^{-1}, $\Delta S_r°$ = −99,38 J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta Gr°$ = −16,49 kJ·mol^{-1}; (b) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$, $\Delta H_r°$ = −241,82 kJ·mol^{-1}, $\Delta S_r°$ = −44,42 J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta G_r°$ = −228,58 kJ·mol^{-1}; (c) C(s, grafita) + $\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$ $\Delta H_r°$ = −110,53 kJ·mol^{-1}, $\Delta S_r°$ = +89,36 J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta G_r°$ = −137,2 kJ·mol^{-1}; (d) $\frac{1}{2}N_2 + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$ $\Delta H_r°$ = +33,18 kJ·mol^{-1}, $\Delta S_r°$ = −60,89 J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta G_r°$ = +51,33 kJ·mol^{-1}

7.51 (a) $\Delta G_r°$ = −141.74 kJ·mol^{-1}, espontâneo; (b) $\Delta G_r°$ = +130.41 kJ·mol^{-1}, não é espontâneo; (c) $\Delta G_r°$ = −10 590.9 kJ·mol^{-1}, espontâneo

7.53 (a) estável; (b) instável; (c) instável; (d) estável

7.55 (a) PCl_5(g)

7.57 (a) $\Delta S_r°$ = +125,8 J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta H_r°$ = −196,10 kJ·mol^{-1}, $\Delta G_r°$ = −233,56 kJ·mol^{-1}; (b) $\Delta S_r°$ = + 14,6 J·K^{-1}·mol^{-1}, $\Delta H_r°$ = −748,66 kJ·mol^{-1}, $\Delta G_r°$ = −713,02 kJ·mol^{-1}

7.59 (a) $\Delta G_r°$ = −98,42 kJ·mol^{-1}, espontâneo abaixo de 612,9 K; (b) $\Delta G_r°$ = −283,7 kJ·mol^{-1}, espontâneo em todas as temperaturas; (c) $\Delta G_r°$ = +3,082 kJ·mol^{-1}, não é espontâneo em todas as temperaturas

7.61 A reação A é espontânea. A reação B não é espontânea em nenhuma temperatura.

7.63 (a) 1-propanol; (b) não

7.65 Maior. O composto cis terá 12 orientações diferentes e o composto trans apenas 3.

7.67 De acordo com a regra de Trouton, a entropia de vaporização de um líquido orgânico é uma constante igual aproximadamente a 85 J·mol^{-1}·K^{-1}. A relação entre a entropia de fusão, a entalpia de fusão e o ponto de fusão é dada por $\Delta S_{fus}° = \Delta H_{fus}°/T_{fus}°$. Para Pb: $\Delta S_{fus}°$ = 5100 J/600 K = 8,50 J·K^{-1}; para Hg: $\Delta S_{fus}°$ = 2290 J/234 K = 9,79 J·K^{-1};

para Na: $\Delta S_{fus}°$ = 2640 J/371 K = 7,12 J·K^{-1}

Esses números são razoavelmente próximos, porém são claramente muito inferiores aos valores associados com a regra de Trouton.

7.69 Fe_2O_3 é termodinâmicamente mais estável porque o $\Delta G_r°$ da reação de interconversão é negativo.

7.71 (a) não, não é espontâneo; (b) não, não é espontâneo

7.73 (a) não; (b) positivo; (c) desordem de posição; (d) desordem térmica; (e) dispersão de matéria.

7.75 ΔH_r = +1,895 kJ·mol^{-1}; ΔS_r = −3,363 J·mol^{-1}·K^{-1}; ΔG_r = +2,900 kJ·mol^{-1}. A conversão de diamante em grafita é endotérmica e não é espontânea nas condições-padrão, o que explica a entalpia positiva e os valores de energia livre. A diminuição de desordem acompanha a transição, o que leva a uma variação negativa de entropia.

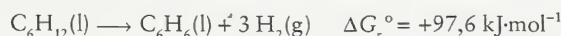
7.77 Todos os números correspondem a íons em água. O fato de que eles são negativos deve-se ao ponto de referência escolhido. Como os íons não podem ser separados e medidos independentemente, um ponto de referência que define $S_m°(H^+, aq)$ = 0 foi estabelecido. Essa definição foi, então, usada para calcular as entropias-padrão dos outros íons. Elas são negativas,

em parte, porque o íon solvatado $M(H_2O)$ tem mais ordem do que o íon isolado e as moléculas de solvente ($M^{n+} + x\ H_2O$).

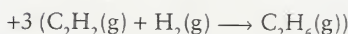
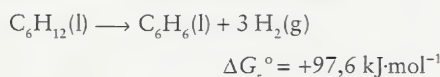
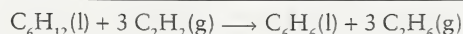
7.79 $-40{,}6\ J.K^{-1}$

7.81 (a) A 298 K, $\Delta G° = +8{,}57$ kJ; a 373 K, $\Delta G° = -0{,}35$ kJ; a 423 K, $\Delta G° = -6{,}29$ kJ. (b) $\Delta G°$ deveria ser exatamente zero. (c) A discrepância ocorre porque os valores de entalpia e entropia calculados com as tabelas não são rigorosamente constantes quando a temperatura varia.

7.83 A desidrogenação do ciclo-hexano para formar o benzeno segue a reação:

$$C_6H_{12}(l) \longrightarrow C_6H_6(l) + 3\ H_2(g) \qquad \Delta G_r° = +97{,}6\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

A reação do etano com o hidrogênio pode ser examinada do mesmo modo:

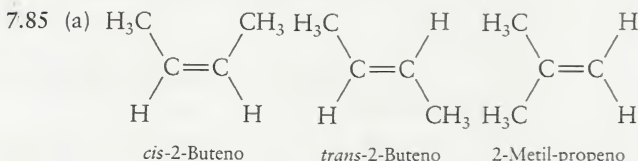
$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) \qquad \Delta G_r° = -100{,}97\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Podemos, agora, combinar as duas reações:

$$C_6H_{12}(l) \longrightarrow C_6H_6(l) + 3\ H_2(g)$$
$$\Delta G_r° = +97{,}6\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$
$$+3\ (C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g))$$
$$\Delta G_r° = 3(-100{,}97\ kJ{\cdot}mol^{-1})$$
$$C_6H_{12}(l) + 3\ C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l) + 3\ C_2H_6(g)$$
$$\Delta G_r° = -205{,}13\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Podemos ver que, se as duas reações são combinadas, o processo total torna-se espontâneo.

7.85 (a)

```
H3C       CH3   H3C       H     H3C       H
   \     /         \     /         \     /
    C==C            C==C            C==C
   /     \         /     \         /     \
  H       H       H       CH3   H3C       H
```

cis-2-Buteno *trans*-2-Buteno 2-Metil-propeno

(b) *cis*-2-buteno; ⇌ *trans*-2-buteno, $\Delta G_r° = -2{,}89\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $\Delta H_r° = -4{,}18\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $\Delta S_r° = -4.33\ kJ{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$; *cis*-2-buteno ⇌ 2-metil-propeno, $\Delta G_r° = -7{,}79\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $\Delta H_r° = -9{,}91\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $\Delta S_r° = -7.11\ kJ{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$; *trans*-2-buteno ⇌ 2-metil-propeno, $\Delta G_r° = -4{,}90\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $\Delta H_r° = -5{,}73\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $\Delta S_r° = -2{,}78\ kJ{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$. (c) O mais estável é o 2-metil-propeno. (d) $S_m°$(2-metil-propeno) < $S_m°$ (*trans*-2-buteno) < $S_m°$(*cis*-2-buteno).

7.87 (a) $HCOOH(l) \longrightarrow H_2(g) + CO_2(g)$; $\Delta H_r° = +31{,}21\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $\Delta S_r° = +215{,}47\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$, $T = 144{,}8$ K. (b) $CH_3COOH(l) \longrightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$; $\Delta H_r° = +16{,}18\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $\Delta S_r° = +240{,}2\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$, $T = 67{,}36$ K. (c) $C_6H_5COOH(s) \longrightarrow C_6H_6(l) + CO_2(g)$; $\Delta H_r° = +40{,}6\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $\Delta S_r° = +219{,}4\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$, T = 185,0 K. (d) As reações são todas ajudadas pelo aumento de entropia que acompanha a produção do gás porque a entalpia da reação em todos os casos é positiva (endotérmica).

Capítulo 8

8.1 0,017 g

8.3 (a) 87°C; (b) 113°C

8.5 (a) $\Delta H_{vap}° = 28{,}3\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) $\Delta H_{vap}° = 91{,}3\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; (c) $\Delta G_r° = +11{,}1\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (d) 309 K, ou 36°C

8.7 (a) $\Delta H_{vap}° = 25{,}6\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) $\Delta S_{vap}°\ 87{,}5\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; (c) $P_{8,5°C} = 0{,}66$ atm

8.9 (a) $\Delta H_{vap}° = 17{,}7\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) $\Delta S_{vap}° = 84\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; (c) $AG_r° = -7{,}3\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (d) 211 K, ou −62°C.

8.11 (a) $\Delta H_{vap}° - 28{,}6\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) $\Delta S_{vap} = °\ 90{,}6\ J.K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$; (c) $P_{25,0°C} = 0{,}53$ atm

8.13 $P_{25,0°C} = 0{,}19$ atm

8.15 (a) vapor; (b) líquido; (c) vapor

8.17 (a) 2,4 K; (b) cerca de 10 atm; (c) 5,5 K; (d) não

8.19 No ponto triplo de pressão mais baixa, os líquidos hélio-I e hélio-II estão em equilíbrio com o gás hélio. No ponto triplo de pressão mais alta, os líquidos hélio-I e hélio-II estão em equilíbrio com o sólido hélio. (b) Hélio-I.

8.21 Ele condensaria para dar o sólido CO_2.

8.23 $\Delta H_{fus}° = 11{,}0\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; $\Delta S_{fus}° = 39{,}3\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$

8.25 (a) água; (b) benzeno: (c) água.

8.27 (a) hidrofílico; (b) hidrofóbico; (c) hidrofóbico; (d) hidrofílico.

8.29 (a) $6{,}4 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $1{,}5 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (c) $2{,}3 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}$

8.31 (a) $4\ mg{\cdot}L^{-1}$, ou 4 ppm; (b) 0,1 atm; (c) 0,5 atm

8.33 (a) Segundo a lei de Henry, a concentração de CO_2 em solução dobrará. (b) Não haverá mudança no equilíbrio. A pressão parcial de CO_2 não se altera e a concentração também não.

8.35 (a) negativo; (b) $Li_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Li^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ + calor; (c) entalpia de hidratação

8.37 (a) +670 J; (b) −500 J; (c) −24,7 kJ; (d) +3,21 kJ

8.39 As entalpias de solução são todas positivas. As entalpias dos cloretos de metais alcalinos aumentam quando o raio do cátion aumenta e ele fica menos hidratado. Todos os cloretos de metais alcalinos são solúveis em água, o que não acontece com o AgCl. A entalpia de solução do AgCl é positiva e grande. Sua dissolução é muito endotérmica e o pequeno aumento de desordem, devido à formação da solução, pode não ser suficiente para compensar a perda na desordem das vizinhanças e a solução não se forma.

8.41 (a) 0,856 *m*; (b) 2,5 g; (c) 0,0571 *m*

8.43 (a) 0,248 *m*; (b) 0,246 M

8.45 (a) 1,35 *m*; (b) 0,519 *m*; (c) 28,43 *m*

8.47 (a) 13,9 g; (b) 30 g

8.49 (a) 684 Torr; (b) 758 Torr

8.51 (a) 4,55 Tort; (b) 354,3 Torr; (c) 0,17 Torr

8.53 (a) 0,052; (b) $115\ g{\cdot}mol^{-1}$

8.55 (a) 0,051°C, 100,051°C; (b) 0,22°C, 100.22°C; (c) 0,090°C, 100,090°C

8.57 (a) 100,340°C; (b) 81,0°C

8.59 $1{,}7 \times 10^2\ g{\cdot}mol^{-1}$

8.61 (a) 0,19°C, −0,19°C; (b) 0,82°C, −0,82°C; (c) 0,172°C, −0,172°C

8.63 $1{,}6 \times 10^2\ g{\cdot}mol^{-1}$

8.65 (a) 1,7°C; (b) $1{,}63\ mol{\cdot}kg^{-1}$; (c) 0,209 mol

8.67 (a) 1,84; (b) $0{,}318\ mol{\cdot}kg^{-1}$; (c) 83,8%

8.69 −0,20°C

8.71 (a) 0,24 atm; (b) 48 atm; (c) 0,72 atm

8.73 $2{,}0 \times 10^3\ g{\cdot}mol^{-1}$

8.75 $580\ g{\cdot}mol^{-1}$

8.77 (a) 1,2 atm; (b) 0,048 atm; (c) $8,3 \times 10^{-5}$ atm

8.79 $2,5 \times 10^5$ g·mol^{-1}

8.81 (a) $P = 78,2$ Torr, $x_{benzeno} = 0,91$, $x_{tolueno} = 0,09$; (b) $P = 43,0$ Torr, $x_{benzeno} = 0,469$, $x_{tolueno} = 0,513$

8.83 63 g

8.85 A lei de Raoult se aplica à pressão de vapor da mistura; logo, um desvio positivo significa que a pressão de vapor é mais alta do que o esperado para uma solução ideal. Um desvio negativo significa que a pressão de vapor é mais baixa do que o esperado para uma solução ideal. Um desvio negativo ocorre quando a interação entre as moléculas diferentes é mais forte do que as interações entre as moléculas do mesmo tipo. (a) No caso de metanol e etanol, espera-se que os tipos de atração intermolecular da mistura sejam semelhantes aos dos líquidos puros; logo, a solução deve ser ideal. (b) No caso de HF e H_2O, a possibilidade de ligações hidrogênio intermoleculares entre a água e HF sugere que um desvio negativo deve ser esperado, o que é o caso. HF e H_2O formam um azeótropo que ferve em 111°C, uma temperatura superior ao ponto de ebulição do HF (19,4°C) e da água. (c) Como o hexano é apolar e a água é polar e forma ligações hidrogênio, devemos esperar que a mistura dos dois tenha um desvio positivo (as interações entre as moléculas diferentes seriam mais fracas do que as forças intermoleculares entre as moléculas do mesmo tipo). O hexano e a água formam um azeótropo que ferve em 61,6°C, uma temperatura inferior ao ponto de ebulição do hexano e da água.

8.87 $x_{metanol} = 0,79$; $x_{etanol} = 0,21$

8.89 (a) mais forte; (b) baixo; (c) alto; (d) mais fraco; (e) fraco, baixo; (f) baixo; (g) forte, alto

8.91 (a, b) A viscosidade e a tensão superficial diminuem quando a temperatura aumenta. Em temperaturas altas, as moléculas afastam-se facilmente de seus vizinhos, porque a energia cinética aumenta. (c, d) A velocidade de evaporação e a pressão de vapor aumentam quando a temperatura sobe ,porque a energia cinética das moléculas aumenta com a temperatura e as moléculas têm maior probabilidade de passar para a fase gás.

8.93 Se a pressão externa diminui, a água ferve em uma temperatura mais baixa. A temperatura de ebulição é a temperatura em que a pressão de vapor é igual à pressão externa. A pressão de vapor aumenta com a temperatura. Se a pressão externa é reduzida, a pressão de vapor da água atingirá aquele valor em uma temperatura mais baixa. Por isso, o abaixamento da pressão externa diminui a temperatura de ebulição.

8.95 (a) não; (b) sim; (c) enxofre rômbico; (d) enxofre monoclínico; (e) não

8.97 78,5 %. (b) Parte do vapor de água do ar se condensaria como orvalho ou neblina.

8.99 em 30°C, 31,26 Torr; em 100°C, 747 Torr; em 0°C, 4,50 Torr

8.101 76 g·mol^{-1}

8.103 (a) Se a massa$_{soluto}$ parece maior, M_{soluto} parece maior do que a massa molar verdadeira. Além disto, o ΔT medido será menor, porque menos soluto se dissolverá, o que tem o mesmo efeito de aumentar o M_{soluto} aparente. (b) Como a verdadeira massa$_{solvente}$ = $d \times V$, se $d_{solvente}$ é menor do que 1,00 g·cm^{-3}, então a verdadeira massa$_{solvente}$ será menor do que a massa pretendida. M_{soluto} é inversamente proporcional a massa$_{solvente}$; logo, uma massa$_{solvente}$ artificialmente alta levará a um M_{soluto} artificialmente baixo. (c) Se o ponto de congelamento verdadeiro é mais alto do que o ponto de congelamento registrado, $\Delta T_{verdadeiro} < \Delta T_{pretendido}$, ou $\Delta T_{pretendido} > \Delta T_{verdadeiro}$, e M_{soluto} parece menor do que M_{soluto} verdadeiro, porque ΔT está no denominador. (d) Se nem todo o soluto se dissolve, a massa$_{soluto}$ verdadeira < massa$_{soluto}$ pretendida, ou massa$_{soluto}$ pretendida > massa$_{soluta}$ verdadeira, e M_{soluto} parece maior do que o verdadeiro M_{soluto} porque massa$_{soluto}$ está no numerador.

8.105 O fenômeno que dá origem a esses versos é a osmose. As bordas encolhem porque a água migra das células da madeira para a água do mar. O mesmo acontece com as células de nosso corpo quando bebemos água salgada, que pode causar problemas sérios de saúde e até a morte.

8.107 Quando uma gota de solução de $Ca(HCO_3)_2$ em água atravessa o teto de um subterrâneo, ela encontra uma situação em que a pressão parcial de CO_2 é pequena e a reação $Ca(HCO_3)_2(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$ ocorre. A concentração de CO_2 diminui quando o CO_2 escapa na forma de gás, com o $CaCO_3$ precipitando e criando uma coluna que sai do teto para baixo para formar uma estalactite. A formação das estalagmites é semelhante, exceto que a gota cai no chão e o precipitado se acumula.

8.109 (a) $4,8 \times 10^3$ g·mol^{-1}; (b) $-3,9 \times 10^{-4}$°C; (c) pressão osmótica, porque a variação de ponto de congelamento é muito pequena para ser medida com exatidão

8.111 (a) 7,2 atm; (b) 0,5 atm; (c) 6 m

8.113 (a) 56,9 g·mol^{-1}; essa massa molar medida experimentalmente é menor do que a calculada pelas massas atômicas, porque o fator de van't Hoff, *i*, é maior do que 1, devido à dissociação parcial do ácido acético dissolvido em água. (b) 116 g·mol^{-1}; essa massa molar é significativamente maior do que os 60 g·mol^{-1} esperados, o que indica dimerização significativa em solução.

8.115 (a)

$$\ln P = -\frac{38\,200\ \text{J·mol}^{-1}}{8{,}314\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}} \cdot \frac{1}{T} + \frac{113{,}0\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}{8{,}314\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}$$
$$= -\frac{4595\ \text{K}}{T} + 13{,}59$$

(b) A relação a lançar em gráfico é ln *P versus* 1/*T*, que deve ser uma reta de inclinação $-\Delta H_{vap}°R$, cujo intercepto é $\Delta S_{vap}°/R$. (c) 30 Torr. (d) 338 K.

8.117 (a) $y = -3358,714x + 12,247$; (b) $\Delta H_{vap}° = 28$ kJ·mol^{-1}; (c) $\Delta S_{vap}° = 1,0 \times 10^2$ J·K^{-1}·mol^{-1}; (d) 270 K; (e) 210 K

8.119 As temperaturas críticas são: CH_4, −82,1°C; C_2H_6, 32,2°C; C_3H_8, 96,8°C; C_4H_{10}, 152°C. As temperaturas críticas aumentam quando a massa cresce, mostrando a influência das forças de London mais fortes.

8.121 (a) 195 Torr no balão A, 222 Torr no balão B. (b) $x_{acetona,gás} = 0,70$, $x_{clorofórmio,gás} = 0,30$, $x_{acetona} = 0,67$, $x_{clorofórmio} = 0,33$. (c) Nessas circunstâncias, a pressão de vapor é menor do que o esperado para o comportamento ideal e dará origem a um azeótropo de máxima. A composição da fase gás também será ligeiramente diferente da calculada pelo estado ideal, mas se a acetona ou o clorofórmio forem mais ricos na fase gás, dependerá de que lado da composição do azeótropo está a solução. Como não sabemos a composição do azeótropo, não podemos saber como os valores irão variar.

8.123 (a) A pressão de vapor acima da solução de sacarose será menor do que a pressão de vapor do solvente puro, o que desequilibra o sistema e faz com que o etanol puro se condense na solução de sacarose. Quando o etanol se condensa, a solução de sacarose fica mais diluída e sua pressão de vapor se aproxima da pressão de vapor do etanol puro. Neste caso, entretanto, o processo se interromperá quando todo o etanol puro tiver se transferido para a solução. O resultado será

uma solução de concentração igual à metade da concentração original, ou 7,5 *m*. (b) $P = 45$ Torr.

8.125 A pressão de vapor é mais sensível se ΔH_{vap} é pequeno. O fato de ΔH_{vap} ser pequeno indica que pouca energia é suficiente para volatilizar a amostra, o que significa que as forças intermoleculares são fracas. Logo, espera-se que a pressão de vapor seja muito mais afetada por pequenas variações de temperatura.

8.127 Imagine que o volume total da solução benzeno-polímero é 500. mL. (a) 13 800 $g{\cdot}mol^{-1}$(b) 328 monômeros; (c) 101 nm

8.129 0,32 mg A

8.131 27,3 g

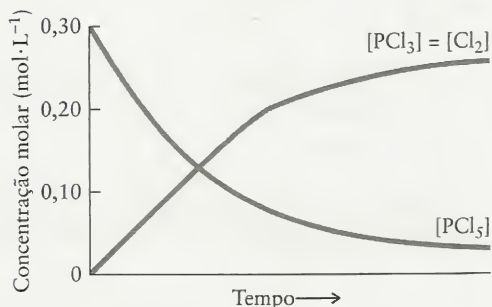
8.133 18,5 L

8.135 (a) $C_9H_{13}O_3N$; (b) $1{,}8 \times 10^2\ g{\cdot}mol^{-1}$; (c) $C_9H_{13}O_3N$

8.137 As cadeias apolares do surfactante e do pentanol interagem para formar uma região hidrofóbica, com as cabeças das duas moléculas apontando para fora dessa região na direção da solução de água. Para impedir que as cabeças das moléculas mais curtas de pentanol terminem na região hidrofóbica, a estrutura em camadas deve incluir uma região rica em água, uma camada de surfactante (com as cabeças apontando para a água), uma camada de pentanol (com as caudas apontando para as caudas hidrofóbicas do surfactante), e outra camada rica em água.

Capítulo 9

9.1 (a) falso; (b) falso; (c) falso; (d) verdadeiro

9.3

9.5 (a) $K_c = \frac{[COCl][Cl]}{[CO][Cl_2]}$; (b) $K_c = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]}$;

(c) $K_c = \frac{[SO_2]^2[H_2O]^2}{[H_2S]^2[O_2]^3}$

9.7 (a) Como o volume é o mesmo, o número de moles de O_2 é maior no segundo experimento. (b) Como K_c é uma constante e o denominador é maior no segundo caso, o numerador também tem de ser maior; logo, a concentração de O_2 é maior no segundo caso. (c) Embora $[O_2]^3/[O_3]^2$ seja o mesmo, $[O_2]/[O_3]$ será diferente, resultado que se pode confirmar resolvendo para K_c nos dois casos. (d) Como K_c é uma constante, $[O_2]^3/[O_3]^2$ é o mesmo. (e) Como $[O_2]^3/[O_3]^2$ é o mesmo, seu inverso tem de ser o mesmo.

9.9 $K_c = 48{,}8$ para o caso 1 e 48,9 para os casos 2 e 3. Esses valores são iguais nos limites do erro experimental.

9.11 (a) $1/(P_{O_2})^3$; (b) $(P_{H_2O})^7$; (c) $P_{NO}P_{NO_2}/P_{N_2O_3}$

9.13 (a) 1×10^{80}; (b) 1×10^{90}; (c) 1×10^{-23}

9.15 (a) $-19\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) $+68\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

9.17 forma reagentes

9.19 (a) $8{,}3 \times 10^{-1}\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. (b) Como ΔG_r é negativo, a reação é espontânea na direção dos produtos.

9.21 (a) $-27\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. (b) A reação provavelmente formará produtos.

9.23 (a) $4{,}3 \times 10^{-4}$; (b) 1,87

9.25 (a) 0,024; (b) 6,4; (c) $1{,}7 \times 10^3$

9.27 $2{,}1 \times 10^{-5}$

9.29 5,4 bar

9.31 (a) 0,50; (b) não; (c) mais produtos

9.33 (a) 6,9; (b) sim

9.35 $6{,}6 \times 10^{-3}$

9.37 $1{,}58 \times 10^{-8}$

9.39 (a) $[Cl] = 1{,}1 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}$, $[Cl_2] = 1{,}0 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}$, decomposição = 0,55%;
(b) $[F] = 3{,}2 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}$, $[F_2] = 8 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}$, decomposição = 16%; (c) cloro

9.41 $[Br_2] = [H_2] = 1{,}1 \times 10^{-5}$ mbar; [HBr] = 1,2 mbar; decomposição = $1{,}8 \times 10^{-3}$%

9.43 (a) $[PCl_3] = [Cl_2] = 0{,}010\ mol{\cdot}L^{-1}$, $[PCl_5] = 0{,}009\ mol{\cdot}L^{-1}$;
(b) decomposição = 53%

9.45 $[NH_3] = 0{,}200\ mol{\cdot}L^{-1}$; $[H_2S] = 8 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}$

9.47 $[PCl_5] = 3 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}$; $[PCl_3] = 0{,}200\ mol{\cdot}L^{-1}$;
$[Cl_2] = 0{,}0497\ mol{\cdot}L^{-1}$

9.49 $[NO] = 3{,}6 \times 10^{-4}$. As concentrações de N_2 e O_2 permanecem essencialmente as mesmas, $0{,}114\ mol{\cdot}L^{-1}$.

9.51 1,1

9.53 $[CO_2] = 8{,}6 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}$; $[CO] = 4{,}9 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}$;
$[O_2] = 4{,}6 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}$

9.55 $0{,}32\ mol{\cdot}L^{-1}$

9.57 $1{,}4\ mol{\cdot}L^{-1}$

9.59 3,88

9.61 $[SO_2] = 0{,}0011\ mol{\cdot}L^{-1}$; $[NO_2] = 0{,}0211\ mol{\cdot}L^{-1}$;
$[NO] = 0{,}0389\ mol{\cdot}L^{-1}$; $[SO_3] = 0{,}0489\ mol{\cdot}L^{-1}$

9.63 (a) não; (b) formam produtos; (c) $[PCl_5] = 3{,}07\ mol{\cdot}L^{-1}$,
$[PCl_3] = 5{,}93\ mol{\cdot}L^{-1}$, $[Cl_2] = 0{,}93\ mol{\cdot}L^{-1}$

9.65 $P_{HCl} = 0{,}22$ bar; $P_{H_2} = PCl_2 = -3{,}9 \times 10^{-18}$ bar

9.67 (a) diminui; (b) [CO] $0{,}156\ mol{\cdot}L^{-1}$, $[H_2]$ $0{,}155\ mol{\cdot}L^{-1}$,
$[CH_3OH] = 2{,}6 \times 10^{-4}\ mol{-}L^{-1}$

9.69 $9{,}7 \times 10^{33}$ L

9.71 (a) diminui; (b) diminui; (c) aumenta; (d) não se altera

9.73 (a) diminui; (b) aumenta; (c) aumenta; (d) aumenta; (e) não se altera; (f) diminui; (g) diminui

9.75 (a) reagentes; (b) reagentes; (c) reagentes; (d) não há alteração; (e) reagentes

9.77 (a) aumenta; (b) Não, aumenta.

9.79 (a) produtos; (b) produtos; (c) reagentes; (d) reagentes

9.81 Não, menos amônia estará presente em temperatura mais alta.

9.83 Não, a reação prossegue para formar mais produtos

9.85 (a) 1×10^{-16} a 25°C, 1×10^{-7} a 150.°C
(b) $7{,}8 \times 10^{-2}$ a 25°C, 0,22 a 150.°C

9.87 $\ln a\frac{K_{c2}}{K_{c1}}b = -\frac{\Delta H_r i}{R}\, a\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}b - \Delta n \ln a\frac{T_2}{T_1}b$

9.89 $-70{,}194 J{\cdot}K^{-1}mol^{-1}$. Os íons produzidos criam mais ordem no sistema.

9.91 (a) reagentes; (b) sem efeito; (c) produtos; (d) produtos; (e) sem efeito (exceto se a solução de glicose for muito concentrada; então, a adição de água dilui a solução e provoca um deslocamento na direção dos produtos); (g) reagentes

9.93 (a) 2,9; (b) $\Delta G_{r(3)}{}^{\circ} = -10\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $K_3 = 2$

9.95 $\alpha = \sqrt{K/(P + K)}$; (a) 0,953; (b) 0,912

9.97 (a) $\Delta G^{\circ} = 0$. (b) 978 K (705°C). (c) Todas as pressões são iguais a 7,50 bar. (d) $P_{CO} = 7{,}04$ bar, $P_{H_2O} = 5{,}04$ bar; $P_{CO_2} = 8{,}96$ bar; $P_{H_2} = 3{,}96$ bar.

9.99 (a) F(g), 19,2 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; Cl(g), 47,8 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; Br(g), 42,8 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; I(g), 5,6 $kJ{\cdot}mol^{-1}$.

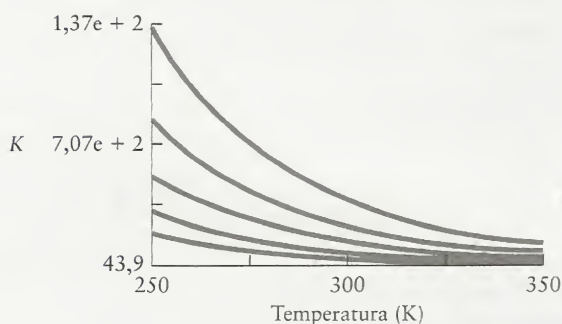
(b) Existe uma correlação entre a dissociação da ligação e a energia livre de formação das espécies atômicas, mas a relação não é linear. No caso dos três halogênios mais pesados, existe uma tendência à diminuição da energia livre de formação dos átomos quando o elemento é mais pesado, mas o flúor é anômalo. A energia da ligação F–F é menor do que o esperado, devido às repulsões dos pares de elétrons isolados dos átomos F adjacentes, porque a distância F–F é muito pequena.

9.101 $K < 1$ mas aumentará em temperaturas mais altas porque $\Delta S > 0$; (b) $K > 1$; (c) $K > 1$; (d) $K > 1$

9.103 (a) $K = 4{,}5 \times 10^{-29}$; (b) 0,285 bar, ou 0,289 atm; (c) $3{,}6 \times 10^{-15}$ bar, ou $3{,}6 \times 10^{-15}$ atm; (d) 846 mL

9.105 $P_{N_2} = 4{,}33$ bar, ou 4,39 atm; $P_{H_2} = 1{,}11$ bar, ou 1,12 atm; $P_{NH_3} = 24{,}07$ bar, ou 24,39 atm

9.107 As reações com valores maiores de $\Delta G_r{}^{\circ}$ têm constantes de equilíbrio mais sensíveis às variações de temperatura.

K: 1,37e + 2; 7,07e + 2; 43,9
Temperatura (K): 250; 300; 350

9.109 (a) 11,2. (b) Se NO_2 for adicionado, o equilíbrio se deslocará para produzir mais N_2O_4. A quantidade de NO_2 será maior do que inicialmente, mas menor do que os 3,13 $mol{\cdot}L^{-1}$ presentes no momento da adição. K_c não será afetado. (c) $[N_2O_4] = 0{,}64\ mol{\cdot}L^{-1}$; $[NO_2] = 2{,}67\ mol{\cdot}L^{-1}$.

9.111 Para H_2O, 24 Torr; para D_2O, 21 Torr. Como D é mais pesado do que H, ele tem menor energia vibracional do ponto zero; logo, a ligação O-D···O é mais forte do que a ligação O-H···O, e o líquido será mais volátil.

9.113 (a) +1,70 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) −137,15 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (c) +124,7 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (d) −22,2 $kJ{\cdot}mol^{-1}$

9.115 (a) (i) aumento, (ii) aumento, (iii) não varia; (b) 1,6 mols.

9.117 (a) $2{,}5 \times 10^{81}$; (b) $P_{O_2} = P_O = 2{,}8 \times 10^{-41}$ bar, $P_{O_3} = 2{,}0$ bar

Capítulo 10

10.1 (a) $CH_3NH_3^+$; (b) $NH_2NH_3^+$; (c) H_2CO_3; (d) CO_3^{2-}; (e) $C_6H_5O^-$; (f) $CH_3CO_2^-$

10.3 Para todas as partes (a)-(e), H_2O e H_3O^+ formam um par ácido-base conjugado no qual H_2O é a base e H_3O^+ é o ácido.

(a) $H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$; H_2SO_4 e $HSO^-_4(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual H_2SO_4 é o ácido e HSO_4^- (aq)é a base.

(b) $C_6H_5NH_3^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5NH_2(aq)$; $C_6H_5NH_3^+$ e $C_6H_5NH_2(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual $C_6H_5NH_3^+$ é o ácido e $C_6H_5NH_2(aq)$ é a base

(c) $H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$; $H_2PO_4^-(aq)$ e $HPO_4^{2-}(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual $H_2PO_4^{2-}(aq)$ é o ácido e $HPO_4^{2-}(aq)$ é a base.

(d) $HCOOH\ (aq) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_2^-(aq)$; $HCOOH(aq)$ e $HCO_2^-(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual $HCOOH(aq)$ é o ácido e $HCO_2^-(aq)$ é a base.

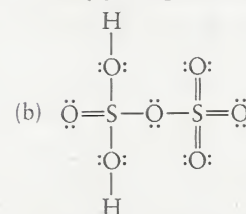
(e) $NH_2NH_3^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_2NH_2(aq)$; $NH_2NH_3^-(aq)$ e $NH_2NH_2(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual $NH_2NH_3^+(aq)$ é o ácido e $NH_2NH_2(aq)$ é a base.

10.5 (a) Ácido de Brønsted: HNO_3, base de Brønsted: HPO_4^{2-}; (b) base conjugada de HNO_3: NO_3^-; ácido conjugado de HPO_4^{2-}: $H_2PO_4^-$

10.7 (a) HCO_3^-, como um ácido: $HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$; HCO_3^- e CO_3^{2-} formam um par ácido-base conjugado no qual HCO_3^- é o ácido e CO_3^{2-} é a base.
HCO_3^- como uma base: $H_2O(l) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$. HCO_3^- e H_2CO_3 formam um par ácido-base conjugado no qual HCO_3^- é a base e H_2CO_3 é o ácido. H_2O e OH^- formam um par ácido-base conjugado no qual H_2O é o ácido e OH^- é a base.
(b) HPO_4^{2-}, como um ácido: $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$. $HPO_4^{2-}(aq)$ e $PO_4^{3-}(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual $HPO_4^{2-}(aq)$ é o ácido e $PO_4^{3-}(aq)$ é a base. H_2O e H_3O^+ formam um par ácido-base conjugado no qual H_2O é base e H_3O^+ é o ácido.
HPO_4^{2-}, como uma base: $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq)$. $HPO_4^{2-}(aq)$ e $H_2PO_4^-(aq)$ formam um par ácido-base conjugado no qual $HPO_4^{2-}(aq)$ é a base e $H_2PO_4^-(aq)$ é o ácido. H_2O e OH^- formam um par ácido-base conjugado no qual H_2O é o ácido e OH^- é a base.

10.9 (a) básico; (b) ácido; (c) anfotérico; (d) básico

10.11 (a) $SO_3(g) + H_2SO_4(l) \rightleftharpoons H_2S_2O_7(l)$;

(b)
```
         H
         |
        :O:       :O:
         |         ||
    Ö ═ S ─ Ö ─ S ═ Ö
         |         ||
        :O:       :O:
         |
         H
```

(c) O ácido sulfúrico age como uma base de Lewis e SO_3 age como um ácido de Lewis.

10.13 (a) $[OH^-] = 5{,}0 \times 10^{-13}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $[OH^-]\ 1{,}0 \times 10^{-9}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (c) $[OH^-] = 3{,}2 \times 10^{-12}\ mol{\cdot}L^{-1}$

10.15 (a) $[H_3O^+] = 1{,}4 \times 10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}$, pH = 6,80; (b) $1{,}4 \times 10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}$

10.17 A concentração inicial de $Ba(OH)_2$ é $1{,}5 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}$. Como Ba^{2+} é uma base forte, essa é a concentração de OH^- em solução. A concentração de íons OH^- é $2{,}9 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}$ e a concentração de íons H_3O^+ é $3{,}4 \times 10^{-13}\ mol{\cdot}L^{-1}$

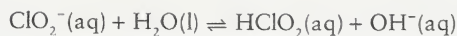
10.19 (a) $5 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (b) $2 \times 10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (c) $4 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}$; (d) $5 \times 10^{-6}\ mol{\cdot}L^{-1}$

10.21 (a) pH = 1,84, pOH = 12,16; (b) pH = 0,96, pOH = 13,04; (c) pOH = 1,74, pH = 12,26; (d) pOH = 3,15, pH 10,85; (e) pOH = 3,01, pH = 10,99; (f) pH = 4,28, pOH 9,72

10.23 (a) 7.6×10^{-3}; (b) 0,01; (c) $3,5 \times 10^{-3}$; (d) 0,012; (e) $H_2SeO_3 < H_3PO_4 < H_3PO_3 < HSeO_4$

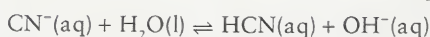
10.25 (a) $HClO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + ClO_2^-(aq)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][ClO_2^-]}{[HClO_2]}$$

$ClO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO_2(aq) + OH^-(aq)$

$$K_b = \frac{[HClO_2][OH^-]}{[ClO_2^-]}$$

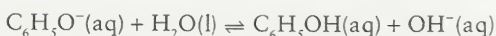
(b) $HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

(c) $C_6H_5OH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5O^-$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]}$$

$C_6H_5O^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5OH(aq) + OH^-(aq)$

$$K_b = \frac{[C_6H_5OH][OH^-]}{[C_6H_5O^-]}$$

10.27 $(CH_3)_2NH_2^+$ (14,00 – 3,27 = 10,73) < $^+NH_3OH$ (14,00 – 7,97 = 6,03) < HNO_2 (3,37) < $HClO_2$ (2,00)

10.29 F^- (14,00 – 3,45 = 10,55) < CH_3CO_2 – (14,00 – 4,75 = 9,25) < C_5H_5N (8,75) ≪ NH_3 (4,75)

10.31 (a) forte; (b) fraco; (c) fraco; (d) fraco; (e) fraco; (f) forte; (g) fraco

10.33 No caso dos oxiácidos, quanto maior for o número de átomos O, muito eletronegativos, mais forte será o ácido. Esse efeito relaciona-se ao aumento do número de oxidação do átomo central provocado pelo aumento do número de átomos O. Portanto, HIO_3 é o ácido mais forte, com o pK_a mais baixo.

10.35 (a) HCl é o ácido mais forte porque a energia de ligação de H–Cl é muito mais fraca do que a de H–F. (b) $HClO_2$ é mais forte porque mais um átomo O está ligado ao átomo Cl, o que ajuda a retirar elétrons da ligação O–H. (c) $HClO_2$ é mais forte porque Cl é mais eletronegativo do que Br. (d) $HClO_4$ é mais forte porque Cl é mais eletronegativo do que P. (e) HNO_3 é mais forte pela mesma razão mencionada na parte (b). (f) H_2CO_3 é mais forte porque C é mais eletronegativo do que Ge.

10.37 (a) O grupo $-CCl_3$ retira mais elétrons do que o grupo $-CH_3$, o que torna o ácido tricloro-acético o ácido mais forte. (b) O grupo $-CH_3$ tem propriedades doadoras de elétrons, o que significa que ele retira menos elétrons do que o grupo -H ligado ao grupo carboxila do ácido fórmico. Assim, o ácido fórmico é ligeiramente mais ácido do que o ácido acético.

10.39 (a) O ácido nitroso é um ácido mais forte do que o ácido acético e, portanto, o íon acetato é uma base mais forte do que o íon nitrito. Como a definição de ácido forte implica favorecimento da reação de desprotonação, a presença de íons acetato promoverá a reação de desprotonação do ácido nitroso, tornando-o um ácido forte. O ácido carbônico é um ácido mais fraco do que o ácido acético e, portanto, não se comportará como ácido forte na presença de ácido acético. (b) A amônia funcionará como base forte, porque seu ácido conjugado, o íon amônio, é um ácido mais fraco do que o ácido acético. A presença de ácido acético induzirá à reação $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ na direção dos produtos.

10.41 Quanto maior for K_a, mais forte será o ácido correspondente. O 2,4,6-tricloro-fenol é o ácido mais forte, porque os átomos de cloro têm maior capacidade de retirar elétrons do que os átomos de hidrogênio do fenol não substituído.

10.43 (d) < (a) < (b) < (c). As aminas em que o átomo de nitrogênio liga-se a um anel aromático como o benzeno aparentemente são mais fracas do que a amônia, que, por sua vez, é mais fraca do que as alquilaminas.

10.45 (a) pH = 2,64, pOH = 11,36. (b) pH = 0,74, pOH = 13,26. (c) pH = 2,14, pOH = 11,86. (d) A acidez aumenta quando os átomos de hidrogênio do grupo metila do ácido acético são substituídos por átomos que têm maior eletronegatividade, como o cloro. Veja também o Exercício 10.37.

10.47 (a) pOH = 3,00, pH = 11,00, 1,8% protonado; (b) pOH = 4,38, pH = 9,62, 0,026% protonado; (c) pOH = 2,32, pH = 11,68, 1,4% protonado; (d) pOH = 3,96, pH = 10,04, 2,5% protonado

10.49 (a) $K_a = 0,09$, $pK_a = 1,0$; (b) $K_b = 5,6 \times 10^{-4}$, $pK_b = 3,25$

10.51 (a) 0,021 $mol \cdot L^{-1}$; (b) 0,015 $mol \cdot L^{-1}$

10.53 pH = 2,58, $K_a = 6,2 \times 10^{-5}$

10.55 pH = 11,83, $K_b = 4,8 \times 10^{-4}$

10.57 3,0%

10.59 (a) menor do que 7, $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+) + NH_3(aq)$; (b) maior do que 7, $H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$; (c) maior do que 7, $H_2O(l) + F^-(aq) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq)$; (d) neutro; (e) menor do que 7, $Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Al(H_2O)_5OH^{2+}(aq)$; (f) menor do que 7, $Cu(H_2O)_6^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cu(H_2O)_5OH^+(aq)$

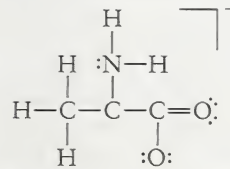
10.61 (a) 9,28; (b) 5,00; (c) 3,06; (d) 11,56

10.63 pH = 5,42

10.65 (a) 9,04; (b) 4,74

10.67 (a) $1,8 \times 10^{-6}$ $mol \cdot L^{-1}$; (b) 5,26

10.69 (a)

```
            H        ┐ -
            |        |
     H     :N—H
     |      |
  H—C—C—C=Ö:
     |      |
     H     :Ö:
```

(b) 6,11

10.71 (a) $H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$, $HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$;
(b) $H_3AsO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2AsO_4^-(aq)$, $H_2AsO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HAsO_4^{2-}(aq)$, $H_3AsO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + AsO_4^-(aq)$;
(c) $C_6H_4(COOH)_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_4(COOH)CO_2^-(aq)$, $C_6H_4(COOH)CO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_4(CO_2)_2^{2-}(aq)$

10.73 0,80

10.75 (a) 4,18; (b) 1,28; (c) 3,80

10.77 (a) 4,37; (b) 4,37

10.79 (a) 4,55; (b) 6,17

10.81 $[H_2CO_3] = 0{,}0455$ mol·L^{-1}; $[H_3O] = [HCO_3^-] =$ $1{,}4 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}; $[CO_3^{2-}] = 5{,}6 \times 10^{-11}$ mol·L^{-1}; $[OH^-] =$ $7{,}1 \times 10^{-11}$ mol·L^{-1}

10.83 $[H_2CO_3] = 2{,}3 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}; $[OH^-]$ $[HCO_3^-] =$ 0,0028 mol·L^{-1}; $[CO_3^{2-}] = 0{,}0428$ mol·L^{-1}; $[H_3O^+] =$ $3{,}6 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}

10.85 (a) HA^-; (b) A^{2-}; (c) H_2A

10.87 $[HSO_3^-] = 0{,}14$ mol·L^{-1}; $[H_2SO_3] = 3{,}2 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; $[SO_3^{2-}] = 0{,}0054$ mol·L^{-1}

10.89 (a) 6,54; (b) 2,12; (c) 1,49

10.91 $[H_3PO_4] = 6{,}4 \times 10^{-1}$ mol·L^{-1}, $[H_2PO_4^-] = 8{,}6 \times 10^{-1}$ mol·L^{-1}, $[HPO_4^{2-}] = 9{,}5 \times 10^{-1}$ mol·L^{-1}, $[PO_4^{3-}] = 3{,}5 \times 10^{-18}$ mol·L^{-1}

10.93 6,174

10.95 7,205

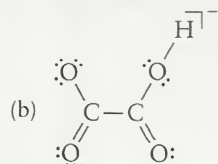
10.97 (a) 6,35 para $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}, 7,35 para $1{,}00 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}; (b) 6,34 para $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}, 6,96 para $1{,}00 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}

10.99 (a) 6,69 para $8{,}5 \times 10^{-1}$ mol·L^{-1}, 7,22 para $7{,}37 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}; (b) 6,64 para $8{,}5 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}, 6,92 para $7{,}37 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}

10.101 (a) 50. kg; (b) 4,82; (c) 4,52

10.103 (a) 6,72; (b) um gráfico de ln K_w *versus* T^{-1} é linear; inclinação = −6502 K; intercepto = −10,43 $\Delta H° = 54$ kJ·mol^{-1}, $\Delta S° =$ 87 J·k^{-1}. mol^{-1}; (c) pH = (1411/*T*) + 2,264

10.105 (a) NaC_2HO_4.

(b)

(c) A substância dissolvida é o oxalato de sódio. Ele é capaz de ganhar ou perder um próton e, portanto, é anfiprótico. pH = 2,71.

10.107 $K_a = 6{,}9 \times 10^{-4}$

10.109 (a) $D_2O + D_2O \rightleftharpoons D_3O^+ + OD^-$; (b) 14,870; (c) $[D_3O^+] = [OD^-] = 3{,}67 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1}; (d) pD = pOD = 7,435; (e) pD + pOD = pK_{D_2O} = 14,870

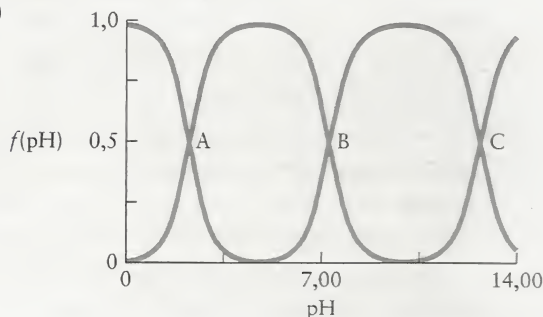
10.111 2,9% de desprotonação; a solução congela a −2,11°C.

10.113 130 J·mol^{-1}

10.115 (a) 7,40; (b) diminui

10.117 (a) e (b) As regiões tamponadas estão marcadas A, B e C. (c) Região A: H_3PO_4 e $H_2PO_4^-$, Região B: $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}, Região C: HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}.

(d)

f(pH); 1,0; 0,5; 0; A; B; C; 0; 7,00; 14,00; pH

(e) As principais espécies presentes são semelhantes para H_3PO_4 e $H_3A_5O_4$: $H_2EO_4^-$ e HEO_4^{2-}, em que E = P ou As. No caso de As, existe mais $HAsO_4^{2-}$ do que $H_2AsO_4^-$, com a razão aproximada 0,63 para 0,37, ou 1,7:1. No caso de P, a situação se inverte, com mais $H_2PO_4^-$ do que HPO_4^{2-}, na razão aproximada de 0,61 para 0,39, ou 2,2:1.

10.119 Sabendo que CO_2 reage com água para formar o ácido carbônico, H_2CO_3, só resta determinar a concentração de H_3O^+ devido à desprotonação de H_2CO_3. Nas condições dadas, $[H_2CO_3] = 6{,}99 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1} e pH = 5,75.

Capítulo 11

11.1 (a) Quando o acetato de sódio sólido é adicionado à solução de ácido acético, a concentração de H_3O^+ decresce, porque o equilíbrio $HC_2H_3O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$ se desloca para a esquerda para aliviar a tensão imposta pelo aumento de $[C_2H_3O_2^-]$. (b) Quando HCl é adicionado à solução de ácido benzóico, a percentagem de ácido benzóico que é desprotonada diminui, porque o equilíbrio $C_6H(COOH)(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5CO_2^-(aq)$ se desloca para a esquerda para aliviar a tensão imposta pelo aumento de $[H_3O^+]$(princípio de Le Chatelier). (c) Quando NH_4Cl sólido é adicionado à solução de amônia, a concentração de OH^- diminui, porque o equilíbrio $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$ se desloca para a esquerda para aliviar a tensão imposta pelo aumento de $[NH_4^+]$.

11.3 (a) pK_a 3,08, $K_a = 8{,}3 \times 10^{-4}$; (b) 2,77

11.5 (a) pH 1,62, pOH = 12,38; (b) pH = 1,22, pOH = 12,78; (c) pH = 1,92, pOH = 12,08

11.7 O pH aumenta 1,16.

11.9 (a) 9,46; (b) 9,71; (c) 9,31

11.11 $[ClO^-]/[HClO] = 9{,}3 \times 10^{-2}$

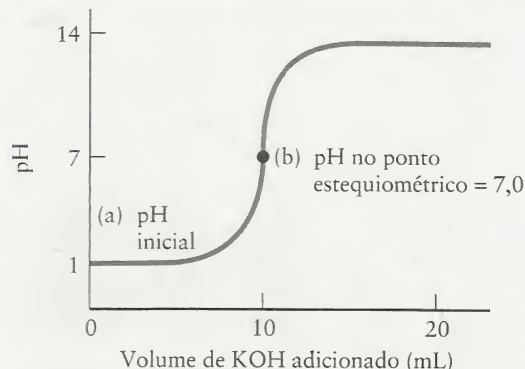
11.13 (a) 2–4; (b) 3–5; (c) 11,6–13,5; (d) 6–8; (e) 5–7

11.15 (a) $HClO_2$ e $NaClO_2$; (b) NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4; (c) $CH_2ClCOOH$ e $NaCH_2ClCO_2$; (d) Na_2HPO_4 e Na_3PO_4 (existem outras possibilidades)

11.17 (a) $[CO_3^{2-}]/[HCO^{3-}] = 5{,}6$; (b) 77 g K_2CO_3; (c) 1,8 g $KHCO_3$; (d) $2{,}8 \times 10^2$ mL

11.19 (a) pH = 6,3, mudança de 1,5; (b) pH = 4,58, mudança d −0,17

11.21

pH; 14; 7; 1; (b) pH no ponto estequiométrico = 7,0; (a) pH inicial; 0; 10; 20; Volume de KOH adicionado (mL)

11.23 (a) $9{,}17 \times 10^{-3}$ L HCl(aq); (b) 0,0183 L; (c) 0,0635 mol·L^{-1}; (d) 2,25

11.25 (a) 234 g·mol^{-1}; (b) 3,82

11.27 79,5%

11.29 (a) 13,04; (b) 12,83; (c) 12,56; (d) 7,00; (e) 1,80; (f) 1,55

11.31 (a) 2,89; (b) 4,56; (c) 12,5 mL; (d) 4,75; (e) 25,0 mL; (f) 8,72

11.33 (a) 11,20; (b) 8,99; (c) 11,25 mL; (d) 9,25; (e) 22,5 mL; (f) 5,24

11.35 Use (c) azul de timol (d) fenolftaleína, porque o pH no ponto estequiométrico da titulação é 8,88.

11.37 Exercício 11.31, azul de timol ou fenolftaleína; Exercício 11.33, vermelho de metila ou verde de bromocresol

11.39 (a) 37,4 mL; (b) 74,8 mL; (c) 112 mL

11.41 (a) 22,0 mL; (b) 44,0 mL

11.43 (a) 1,89; (b) 1,96; (c) 11,6

11.45 (a) 4,66; (b) 2,80; (c) 7,21

11.47 (a) $7{,}7 \times 10^{-13}$; (b) $1{,}7 \times 10^{-14}$; (c) $5{,}3 \times 10^{-3}$; (d) $6{,}9 \times 10^{-9}$

11.49 (a) $1{,}2 \times 10^{-17}$ mol·L^{-1}; (b) $1{,}1 \times 10^{-18}$ mol·L^{-1}; (c) $9{,}3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}

11.51 $1{,}0 \times 10^{-12}$

11.53 (a) $8{,}0 \times 10^{-10}$ mol·L^{-1}; (b) $1{,}2 \times 10^{-16}$ mol·L^{-1}; (c) $4{,}6 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}; (d) $1{,}3 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}

11.55 (a) $1{,}6 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; (b) $2{,}7 \times 10^{2}$ μg $AgNO_3$

11.57 (a) 6,00; (b) 6,18

11.59 (a) precipitará; (b) não precipitará

11.61 (a) do primeiro ao último: $Ni(OH)_2$ $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$; (b) $Ni(OH)_2$ precipita em pH ≈ 7, $Mg(OH)_2$ em pH ≈ 10, $Ca(OH)_2$ em pH ≈ 13

11.63 carbonato, porque a diferença de solubilidade é maior

11.65 $1{,}8 \times 10^{-9}$ mol·L–1

11.67 (a) $1{,}0 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}; (b) $3{,}1 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; (c) $2{,}0 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}; (d) $2{,}0 \times 10^{-1}$ mol·L^{-1}

11.69 (a) $CaF_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,HF(aq) + 2\,OH^-(aq)$, $K = 3{,}4 \times 10^{-32}$; (b) $2{,}2 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}; (c) 4×10^{-4} mol·L^{-1}

11.71 $2{,}0 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}

11.73 Os dois sais podem ser diferenciados por sua solubilidade em 1,00 M NH_3 (ou outra concentração apropriada). O AgCl se dissolverá, mas grande parte do AgI não o fará.

11.75 Para a análise qualitativa, a amostra deve estar dissolvida, o que pode ser conseguido por aquecimento com HNO_3 concentrado e diluição da solução resultante. HCl ou H_2SO_4 não podem ser usados porque alguns dos sais de metais formados serão insolúveis, mas os nitratos se dissolverão. Após dissolução da amostra e diluição, uma solução contendo íons cloreto em água pode ser adicionada. Isso deve provocar a precipitação de Ag^+ como AgCl e deixar o bismuto e o níquel em solução, enquanto a solução for ácida. A solução resultante pode ser tratada com H_2S. Em meio ácido, Bi_2S_3 precipitará, mas NiS permanecerá em solução. Após a precipitação do Bi_2S_3, o pH do meio pode ser aumentado por adição de base para precipitar o NiS.

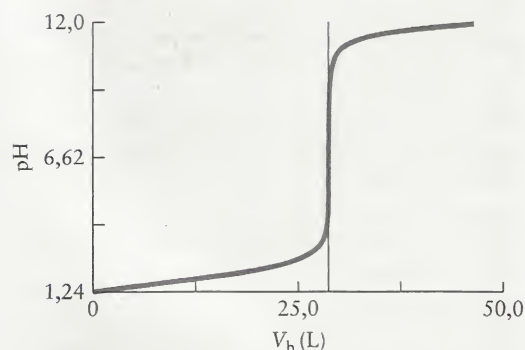
11.77 $[C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2]/[C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_3^+] = 6{,}5 \times 10^{-10}$ mol·L^{-1}; o fármaco permanecerá na forma de $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_3^+$.

11.79 0,026 M em ácido acético e em acetato de sódio

11.81 Adicione 4,35 g de benzoato de sódio.

11.83 (a) $M_a = 0{,}0567$, $M_a = 0{,}0296$, $V_a = 15{,}0$, $V_b = 0{,}0$ até 50,0

M_a = 0,0567 V_a = 15,0 V_b = 0,0 para 50,0
M_b = 0,0296

(Gráfico: pH (1,24; 6,62; 12,0) versus V_b (L) (0; 25,0; 50,0))

(b) 28,6 mL; (c) 1,24; (d) 7,0 (titulação com ácido forte-base forte)

11.85 pH = 5,05; [HCOOH] = $4{,}4 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}

11.87 (a) $K_a = 1{,}74 \times 10^{-5}$; (b) 225 g

11.89 $2{,}8 \times 10^{-2}$

11.91 pH inicial = 5,27. Após adição de HCl, pH = (a) 4,90; (b) 5,47.

11.93 0,016 mol·L^{-1}

11.95 não

11.97 $7{,}1 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}

11.99 Os valores de K_{ps} são: Cu^{2+}, $1{,}3 \times 10^{-36}$; Co^{2+}, 5×10^{-22}, Cd^{2+}, 4×10^{-29}. Todos os sais têm a mesma expressão para K_{ps}: $K_{ps} = [M^{2+}][S^{2-}]$; logo, o composto com o K_{ps} menor precipitará primeiro – neste caso, CuS.

11.101 No primeiro ponto estequiométrico, pH = 1,54. No segundo ponto estequiométrico, pH = 7,46.

11.103 A concentração de Cl^- igual a 4×10^{-2} mol·L^{-1} precipitará os íons chumbo(II). A concentração de Cl^- igual a $1{,}6 \times 10^{-8}$ mol·L^{-1} precipitará os íons prata(I). (b) Os íons Ag^+ precipitarão primeiro, como AgCl. (c) Quando $PbCl_2$ começar a precipitar, a concentração de Ag^+ será $4{,}0 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1}. (d) 4×10^{-1}%.

11.105 –345,65 kJ·mol^{-1}

11.107 (a) $5{,}1 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}; (b) sim

11.109 (a) $5{,}5 \times 10^{-6}$ mol; (b) O pH diminui 0,1.

Capítulo 12

12.1 (a) Cr reduzido de + 6 a +3, C oxidado de –2 to –1; (b) $C_2H_5OH(aq) \longrightarrow C_2H_4O(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$; (c) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) +$; $7\,H_2O(l)$; (d) $8\,H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3\,C_2H_5OH(aq) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 3\,C_2H_4O(aq) + 7\,H_2O(l)$

12.3 (a) $4\,Cl_2(g) + S_2O_3^{2-}(aq) + 5\,H_2O(l) \longrightarrow 8\,Cl^-(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) + 10\,H^+(aq)$; Cl_2 é o agente oxidante e $S_2O_3^{2-}$ é o agente redutor.
(b) $2\,MnO_4^-(aq) + H^-(aq) + 5\,H_2SO_3(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 3\,H_2O(l) + 5\,HSO_4^-(aq)$; MnO_4^- é o agente oxidante e H_2SO_3 é o agente redutor.

(c) $Cl_2(g) + H_2S(aq) \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) + S(s) + 2\,H^+(aq)$; Cl_2 é o agente oxidante e H_2S é o agente redutor.
(d) $H_2O(l) + Cl_2(g) \longrightarrow HOCl(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$; Cl_2 é o agente oxidante e o agente redutor.

12.5 (a) $3\,O_3(g) + Br^-(aq) \longrightarrow 3\,O_2(g) + BrO_3^-(aq)$; O_3 é o agente oxidante e Br^- é o agente redutor.
(b) $3\,Br_2(l) + 6\,OH^-(aq) \longrightarrow 5\,Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 3\,H_2O(l)$; Br_2 é o agente oxidante e o agente redutor.
(c) $2\,Cr^{3+}(aq) + 4\,OH^-(aq) + 3\,MnO_2(s) \longrightarrow 2\,CrO_4^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) + 3\,Mn^{2+}(aq)$; Cr^{3+} é o agente redutor e MnO_2 é o agente oxidante.
(d) $P_4(s) + 3\,H_2O(l) + 3\,OH^-(aq) \longrightarrow 3H_2PO_2^-(aq) + PH_3(g)$; $P_4(s)$ é o agente oxidante e o agente redutort.

12.7 semi-reações: $P_4S_3(aq) + 28\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(aq) + 3\,SO_4^{2-}(aq) + 44\,H^+(aq) + 38\,e^-$; $NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(aq) + 2\,H_2O(l)$; reação total: $3\,P_4S_3(aq) + 38\,NO_3^-(aq) + 20\,H^+(aq) + 8H_2O(l) \longrightarrow 12\,H_3PO_4(aq) + 9\,SO_4^{2-}(aq) + 38\,NO(g)$

12.9 (a) anodo: $Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\,e^-$, catodo: $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$, total: $2\,Ag^+(aq) + Ni(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Ni^{2+}(aq)$; (b) anodo: $H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$, catodo: $Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$, total: $Cl_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$; (c) anodo: $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$, catodo: $Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$, total: $2\,Ce^{4+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ce^{3+}(aq)$; (d) anodo: $2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$, catodo: $O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4OH - (aq)$, total: $H_2O(l) \longrightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$; (c) anodo: $Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + 2\,e^-$, catodo: $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) + 2\,Cl^-(aq)$, total: $Sn^{2+}(aq) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) + Sn^{4+}(aq)$

12.11 (a) anodo: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$, catodo: $Ni^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$, total: $Ni^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Ni(s) + Zn^{2+}(aq)$, $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Ni^{2+}(aq)|Ni(s)$;
(b) anodo: $2\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,e^- + I_2(s)$, catodo: $Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$, total: $2\,I^-(aq) + 2\,Ce^{4+}(aq) \longrightarrow 2\,Ce^{3+}(aq) + I_2(s)$, $Pt(s)|I^-(aq)I_2(s)||Ce^{4+}(aq), Ce^{3+}(aq)|Pt(s)$;
(c) anodo: $H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$, catodo: $Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$, total: $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,HCl(aq)$, $Pt(s)|H_2(g)||Cl^-(aq)|Cl_2(g)|Pt(s)$; (d) anodo: $Au(s) \longrightarrow Au^{3+}(aq) + 3\,e^-$, catodo: $Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s)$, total: $3\,Au^+(aq) \longrightarrow 2\,Au(s) + Au^{3+}(aq)$, $Au(s)|Au^+(aq)||Au^+(aq)|Au(s)$

12.13 (a) anodo: $Ag(s) + Br^-(aq) \longrightarrow AgBr(s) + e^-$, catodo: $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$, $Ag(s)|AgBr(s)|Br^-(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$;
(b) anodo: $4\,OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^-$, catodo: $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$, $Pt(s)|O_2(g)|OH^-(aq)|O_2(g)|Pt(s)$;
(c) anodo: $Cd(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2e^-$, catodo: $Ni(OH)_3(s) + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq)$, $Cd(s)|Cd(OH)_2(s)|KOH(aq)||Ni(OH)_3(s)|Ni(OH)_2(s)|Ni(s)$

12.15 (a) anodo: $Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$, catodo: $MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$; (b) anodo: $MnO_4^-(aq) + 5\,Fe^{2+}(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 5\,Fe^{3+}(aq) + 4\,H_2O(l)$, catodo: $Pt(s)|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)||H^+(aq), Mn^{2+}(aq)|Pt(s)$

12.17 Uma célula galvânica tem diferença de potencial positiva; assim, identifique como catodo e anodo os eletrodos que tornam $E°$(célula) positiva, calculando $E°$(célula) = $E°$(catodo) − $E°$(anodo). Só existem duas possibilidades: se sua escolha der um valor negativo para $E°$(célula), mude sua escolha.
(a) +0,75 V; (b) +0,37 V; (c) +0,52 V; (d) +1,52 V

12.19 (a) −145 kJ·mol^{-1}; (b) −36 kJ·mol^{-1}; (c) −100 kJ·mol^{-1}; (d) −293 kJ·mol^{-1}

12.21 +1,03 V

12.23 (a) Cu < Fe < Zn < Cr; (b) Mg < Na < K < Li; (c) V < Ti < Al < U; (d) Au < Ag < Sn < Ni

12.25 (a) Co^{2+} é o agente oxidante e Ti^{2+} é o agente redutor; $Pt(s)|Ti^{2+}(aq), Ti^{3+}(aq)||Co^{2+}(aq)|Co(s)$; +0,09 V. (b) U^{3+} é o agente oxidante e La é o agente redutor; $La(s)|La^{3+}(aq)||U^{3+}(aq)|U(s)$; +0,73 V. (c) Fe^{3+} é o agente oxidante e H_2 é o agente redutor; $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Fe^{2+}(aq),Fe^{3+}(aq)|Pt(s)$; +0,77 V. (d) O_3 é o agente oxidante e Ag é o agente redutor; $Ag(s)|Ag^+(aq)||OH^-(aq)|O_3(g), O_2(g)|Pt(s)$; +0,44 V.

12.27 (a) $Cl_2(g)$ é o agente oxidante. $E_{célula}° = 0{,}27$ V. (b) e (c) não favorecem produtos. (d) NO_3^- é o agente oxidante; $E_{célula}° = +1{,}56$ V.

12.29 (a) $3\,Au^+(aq) \longrightarrow 2\,Au(s) + Au^{3+}(aq)$; (b) sim

12.31 −1,50 V

12.33 (a) 10^{-15}; (b) 10^2

12.35 (a) 10^6; (b) 1,0

12.37 (a) +0,030 V; (b) +0,06 V

12.39 (a) +0,067 V; (b) +0,51 V; (c) −1,33 V; (d) +0,31 V

12.41 (a) pH = 1,0; (b) $[Cl^-] = 0{,}1$ mol·L^{-1}

12.43 2,25

12.45 (a) $1{,}2 \times 10^{-17}$. (b) Esse valor é 10 vezes maior do que o valor tabelado.

12.47 sim, 8,4 kJ

12.49 (a) −0,27 V; (b) +0,07 V

12.51 (a) $(Ni^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$;
(b) $2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$;
(c) $E_{fornecido} = +\,1{,}46$ V

12.53 (a) água; (b) água; (c) Ni^{2+} (d) Au^{3+}

12.55 (a) 3,3 g; (b) 0,59 L; (c) 0,94 g

12.57 (a) 27 h; (b) 0,44 g

12.59 (a) 0,64 A; (b) 0,24 A

12.61 +2

12.63 +4

12.65 52,0 g·mol^{-1}

12.67 ~100 A

12.69 (a) KOH(aq)/HgO(s); (b) HgO(s); (c) $HgO(s) + Zn(s) \longrightarrow Hg(l) + ZnO(s)$

12.71 A reação do anodo é $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$; A reação do catodo é $MnO_2(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow MnO(OH)_2(s) + OH^-(aq)$. O $OH^-(aq)$ produzido reage com o $NH_4^+(aq)$ do $NH_4Cl(aq)$ presente: $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + NH_3(g)$. O $NH_3(g)$ produziu complexos com o $Zn^{2+}(aq)$ produzido na reação do anodo: $Zn^{2+}(aq) + 4\,NH_3(g) \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$.

12.73 (a) KOH(aq); (b) $Zn^{2+}(aq) + 4\,NH_3(g) \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$.

12.75 A comparação dos potenciais de redução mostra que Cr é mais facilmente oxidado do que Fe; logo, a presença de Cr retarda a corrosão do Fe.

12.77 (a) 57,4%; (b) AgBr

12.79 (a) $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, (b) H_2O e O_2, juntos, oxidam o ferro. (c) A água é maior condutora de eletricidade se contém íons dissolvidos; logo, a velocidade de oxidação aumenta.

12.81 (a) Alumínio ou magnésio. (b) Custo, disponibilidade e toxidez dos produtos no ambiente. (c) Fe pode agir como anodo de uma célula eletroquímica se Cu^{2+} ou Cu^{+} estiverem presentes; assim, ele poderia ser oxidado no ponto de contato. A água com íons dissolvidos age como eletrólito.

12.83 −0,92 V

12.85 +0,14 V

12.87 (a) sim, $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,Ag(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + 2\,H_2O(l)$, + 0,42 V; (b) sim, $O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,Ag(s) \longrightarrow 4\,Ag^+(aq) + 4\,OH^-(aq)$, + 0,05 V

12.89 (a) $Hg(l)|Hg_2^{2+}(aq)||NO_3^-(aq),H^+(aq)|NO(g)|Pt(s)$, +0,17 V, −98 kJ·mol^{-1}, (b) não é espontâneo; (c) $Pt(s)|Pu^{3+}(aq), Pu^{4+}(aq)||Cr_2O_7^{2-}(aq),Cr^{3+}(aq),H^+(aq)|Pt(s)$, + 0,36 V, −208 kJ·mol^{-1}

12.91 (a) $1,0 \times 10^{-2}$ M; (b) $8,5 \times 10^{-17}$

12.93 10^{-3}

12.95 0,08 V a 0,09 V

12.97 $E_{célula}° = +0,03$ V; $E = -0,21$ V. A célula muda de espontânea para não-espontânea quando as concentrações se afastam dos valores-padrão.

12.99 −0,869 V

12.101 12

12.103 (a) $E'(1) = +1,23$ V − (0,059 16) pH, $E'(2) = +0,36$ V + (0,05916); pOH +1,19 V − (0,05916) pH. (b) $E'(1) = +0,82$ V, $E'(2)$ +0,77 V, os potenciais deveriam ser idênticos, mas diferem devido ao número limitado de algarismos significativos necessários para derivar e avaliar as equações.

12.105 (a) semi-reações de redução: $Fe^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Fe$ e $Mn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mn$, semi-reação para a oxidação de água: $O2 + 4H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$; (b) para Fe, +1,39 V e, para Mn, +2,13 V; (c) Fe; (d) sim

12.107 (a) O primeiro elétron adicionado a qualquer molécula deveria entrar no orbital molecular desocupado de menor energia da molécula (LUMO). (b) Para CH_3X, o orbital LUMO é o orbital antiligante entre C e um dos átomos ligados a ele. Como a energia da ligação C–H (412 kJ·mol^{-1}) é maior do que todas as energias das ligações C–X dadas (C–Cl, 338 kJ·mol^{-1}; C–Br, 276 kJ·mol^{-1}; C–I, 238 kJ·mol^{-1}), esperamos que o LUMO seja o orbital antiligante da ligação C–X. A adição de um elétron a esse orbital deveria levar ao enfraquecimento da ligação C–X. O resultado é a eliminação de X^- e a formação de um radical CH_3: $CH_3X + e^- \longrightarrow CH_3 + X^-$. (c) Espera-se que a facilidade desse processo de redução siga as energias das ligações C–X; logo, a formação de X^- e a geração de radicais CH_3 devem ser mais fáceis para X = I, depois Br e, então, Cl.

12.109 0,205 A

12.111 4×10^{-9}

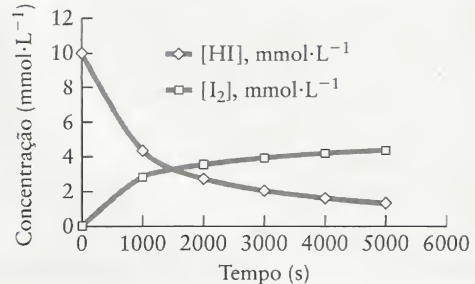
Capítulo 13

13.1 (a) um terço; (b) dois terços; (c) dois

13.3 (a) 0,28 (mol CrO_4^{2-})·L^{-1}·s^{-1}; (b) 0,14 mol·L^{-1}·s^{-1}

13.5 (a) $3,3 \times 10^{-3}$ (mol O_2)·L^{-1}·s^{-1}; (b) $3,3 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}·s^{-1}

13.7 (a) e (c)

Concentração (mmol·L^{-1}) vs. Tempo (s): [HI], mmol·L^{-1}; [I_2], mmol·L^{-1}

Nota: As curvas são idênticas para [I_2] e [H_2] e só mostramos a curva de [I_2].

(b)

Tempo (s)	Velocidade (mmol·L^{-1}·s^{-1})
0	−0,0060
1000	−0,003
2000	−0,00098
3000	−0,00061
4000	−0,00040
5000	−0,00031

13.9 (a) mol·L^{-1}·s^{-1}; (b) s^{-1}; (c) L·mol^{-1}·s^{-1}

13.11 (a) $2,2 \times 10^{-4}$ (mol N_2O_5)·L^{-1}·s^{-1}

13.13 (a) $2,2 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}·s^{-1}; (b) fator de 2

13.15 velocidade = $k[CH_3Br][OH^-]$

13.17 (a) velocidade = $k[ICl][H_2]$; (b) 0,16 L·mol^{-1}·s^{-1}; (c) $2,0 \times 10^{-6}$ mol·L^{-1}·s^{-1}

13.19 (a) velocidade = $k[A][B]^2[C]^2$; (b) a ordem total é 5; (c) $2,85 \times 10^{12}$ L^4·mol^{-4}·s^{-1}; (d) $1,13 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}·s^{-1}

13.21 (a) $6,93 \times 10^{-4}$·s^{-1}; (b) $9,4 \times 10^{-3}$·s^{-1}; (c) $5,1 \times 10^{-3}$·s^{-1}

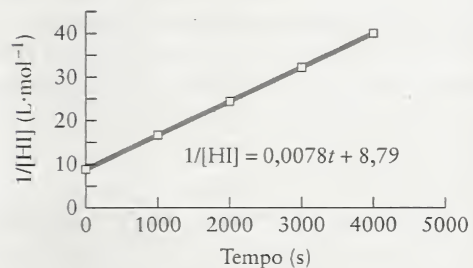
13.23 (a) 5,2 h; (b) $3,5 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}; (c) $6,5 \times 10^{2}$ min

13.25 (a) 710 s; (b) $9,7 \times 10^2{}_s$; (C) $1,1 \times 10^3{}_s$

13.27 (a) 247 min; (b) 819 min; (c) 10,9 g

13.29 (a) k 0,17 min^{-1}; (b) 3,5 min. a mais

13.31 (a)

1/[HI] (L·mol^{-1}) vs. Tempo (s): $1/[HI] = 0,0078t + 8,79$

(b) (i) $7,8 \times 10^{-3}$ L·mol^{-1}·s^{-1}, (ii) $3,9 \times 10^{-3}$ L·mol^{-1}·s^{-1}

13.33 (a) $7,4 \times 10^2$ s; (b) $1,5 \times 10^2$ s; (c) $2,0 \times 10^2$ s

13.35 (a) $1,7 \times 10^2$ min; (b) $3,3 \times 10^3$ min

13.37 (a) $[A]_t = [A]_0\,e^{-akt}$; (b) $t_{1/2} = \ln 2/ak$

13.39 $t_{1/2} = 3/(2k[A]_0^2)$

13.41 A reação total é $CH_2 = CHCOOH + HCl \longrightarrow$

$ClCH_2CH_2COOH$, semi-reação. Os intermediários incluem Cl^-, $CH_2{=}CHC(OH)_2^+$, e $ClCH_2CHC(OH)_2$.

13.43 A primeira reação elementar é a etapa determinante da velocidade porque é a etapa lenta. A segunda reação elementar é rápida e não afeta a ordem total da reação. Velocidade = $k[NO][Br_2]$.

13.45 Se o mecanismo (a) estivesse correto, a lei de velocidade seria velocidade = $k[NO_2][CO]$. Essa expressão não está de acordo com os resultados experimentais e pode ser eliminada. O mecanismo (b) tem velocidade = $k[NO_2]^2$, segundo a etapa lenta. A etapa 2 não afeta a velocidade total, mas é necessária para completar corretamente a reação total. Assim, esse mecanismo concorda com os resultados experimentais. O mecanismo (c) não está correto, como se pode ver da expressão da velocidade da etapa lenta, velocidade = $k[NO_3][CO]$. A expressão experimental não contém [CO].

13.47 (a) Verdadeiro. (b) Falso. No equilíbrio, as velocidades das reações direta e inversa são iguais, não as constantes de velocidade. (c) Falso. O aumento da concentração de um reagente faz com que a velocidade aumente, porque fornece mais moléculas à reação. Ele não afeta a constante de velocidade da reação.

13.49 A velocidade total de formação de A é velocidade = $-k[A] + k'[A]$ porque a primeira reação reduz [A] e a segunda aumenta [A]. Sabendo que a estequiometria da reação é 1:1, se B não existe no começo da reação, [A] e [B], a qualquer instante, estão relacionados pela equação: $[A] + [B] = [A]_0$, em que $[A]_0$ é a concentração inicial de A. Portanto,

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0$$

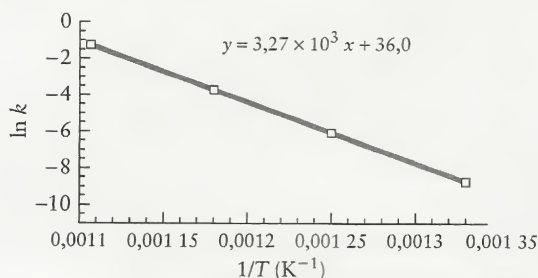
A solução dessa equação diferencial de primeira ordem é

$$[A] = \frac{k' + ke^{-(k'+k)t}}{k' + k}[A]_0$$

Quando $t \to \infty$ as concentrações atingem seus valores de equilíbrio dados por

$$[A]_{eq} = \frac{k'[A]_0}{k' + k} \quad e \quad [B]_{eq} = [A]_0 - [A]_\infty = \frac{k'[A]_0}{k + k'}$$

Tomando a razão entre os produtos e reagentes, vemos que $[B]_{eq}/[A]_{eq} = k/k' = K$, em que K é a constante de equilíbrio da reação.

13.51 (a)

$2,7 \times 10^2$ kJ·mol^{-1}; (b) $8,8 \times 10^{-2}$·s^{-1}

13.53 39 kJ·mol^{-1}

13.55 $2,5 \times 10^9$ L·mol^{-1}·s^{-1}

13.57 $9,2 \times 10^{-4}$·s^{-1}

13.59 (a) 0,676. (b) Endotérmica. (c) O aumento da temperatura aumentará relativamente mais a constante de velocidade da reação que tem a maior barreira de ativação do que a constante de velocidade da que tem a menor barreira de ativação. Neste caso, espera-se que a velocidade da reação direta aumente substancialmente mais do que a da reação inversa. k aumentará mais do que k' e, conseqüentemente, a constante de equilíbrio, K, aumentará.

13.61 (a) 4×10^{13}; (b) 2×10^4

13.63 $E_{a,cat} = 81$ kJ·mol^{-1}

13.65 A reação total é $RCN + H_2O \longrightarrow RC({=}O)NH_2$. Os intermediários de reação incluem $RC(OH){=}N^-$ e $RC(OH){=}NH$

13.67 (a) Falso. Um catalisador aumenta a velocidade das reações direta e inversa porque permite um caminho de reação completamente diferente. (b) Verdadeiro. Embora um catalisador possa ser envenenado e perca atividade. (c) Falso. O caminho de reação é completamente diferente na presença do catalisador. (d) Falso. A posição do equilíbrio não é afetada pela presença do catalisador.

13.69 (a) Para obter a equação de velocidade de Michaelis-Menten, começaremos por empregar a aproximação do estado de equilíbrio, fazendo a velocidade de mudança de concentração do intermediário ES igual a zero: $d[ES]/dt = k_1[E][S] - k_1'[ES] - k_2[ES] = 0$. Rearranjando, temos

$$[E][S] = \frac{k_2 + k_1'}{k_1}[ES] = K_M[ES]$$

A concentração total de enzima, ligada e não ligada, $[E]_0$, é dada por $[E]_0 = [E] + [ES]$. Substituindo essa expressão de [E] na equação precedente, temos $([ES] - [E]_0)[S] = K_M[ES]$. Rearranjando para obter [ES],

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]},$$

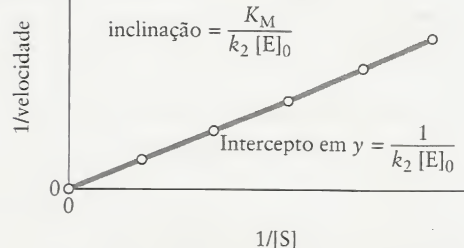
Segundo o mecanismo, a velocidade de aparecimento do produto é dado por *velocidade* = $k_2[S]$. Substituindo a equação precedente de [ES], obtemos:

$$\text{Velocidade} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

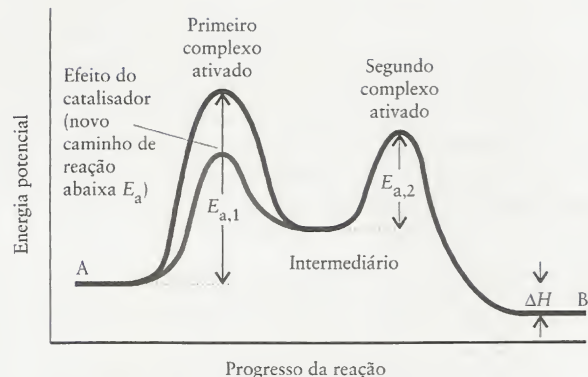
a equação de velocidade de Michaelis-Menten, que pode ser rearranjada a

$$\frac{1}{\text{velocidade}} = \frac{K_M}{k_2[E]_0[S]} + \frac{1}{k_2[E]_0}$$

Se lançarmos em gráfico 1/velocidade contra 1/[S], a inclinação será $K_M/k_2[E]_0$ e o intercepto em y será $1/k_2[E]_0$.

(b)

13.71 (a) lei de velocidade: velocidade = $k[H_2SeO_3][I^-]^3[H^+]^2$, $k = 5 \times 10^5$ L^5·mol^{-5}·s^{-1}; (b) $5,3 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}·s^{-1}

13.73 (a) 15 L·mol^{-1}·h^{-1}; (b) 10 L·mol^{-1}·h^{-1}

13.75

13.77 13,5 mg

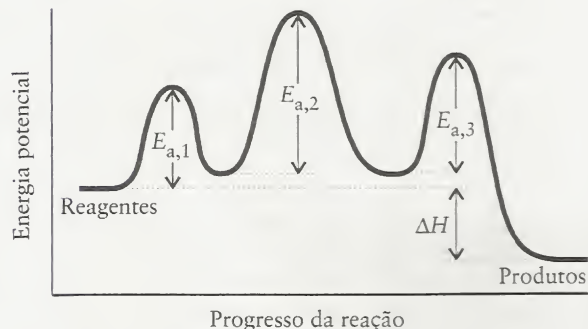
13.79 A velocidade esperada para o mecanismo (i) é *velocidade* = $k[C_{12}H_{22}O_{11}]$. A velocidade esperada para o mecanismo (ii) é *velocidade* = $k[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O]$. A velocidade do mecanismo (ii) será de pseudo-primeira ordem para as soluções diluídas de sacarose, porque a concentração de água não muda apreciavelmente. Portanto, em soluções diluídas, os dados de cinética não podem ser usados para distinguir os dois mecanismos. Entretanto, em soluções muito concentradas de sacarose, a concentração de água mudará durante a reação. Em conseqüência, se o mecanismo (ii) for o correto, a cinética mostrará uma dependência de primeira ordem na concentração de H_2O. Se o mecanismo (i) for o correto, a velocidade de reação será independente de $[H_2O]$.

13.81 (a) Se a etapa 2 é a etapa lenta, a etapa 1 é um equilíbrio rápido e a etapa 3 também é rápida. A lei de velocidade proposta será *velocidade* = $k_2[N_2O_2][H_2]$. Seja o equilíbrio da etapa 1:

$$k_1[NO]^2 = k_1'[N_2O_2]$$

$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_1'}[NO]^2$$

Susbtituindo esse resultado em nossa lei de velocidade, temos *velocidade* = $k_2(k_1/k_1')[NO]^2[H^2] = k[NO]^2[H_2]$, em que $k = k_2(k_1/k_1')$. Essas hipóteses reproduzem a lei de velocidade observada; portanto, a etapa 2 é a etapa lenta e determina a velocidade.

(b)

13.83 75 $kJ \cdot mol^{-1}$

13.85 (a) Para obter a equação de velocidade de Michaelis-Menten, considerando um pré-equilíbrio entre os estados ligado e o não-ligado do substrato, começamos com a expressão para a constante de equilíbrio rápido entre o substrato ligado e não ligado: $K = [ES]/[E][S]$. Resolvendo para [ES], temos $[ES] = K[E][S]$. Como vimos antes, no Exercício 13.69, a concentração total de enzima ligada e não-ligada, $[E]_0$, é dada por $[E]_0 = [E] + [ES]$ e, portanto, $[E] = [E]_0 - [ES]$. Substituindo essa expressão de [E] na expressão de K, obtemos $K([E]_0 - [ES])[S] = [ES]$.
Rearranjando para obter [ES],

$$[ES] = \frac{K[E]_0[S]}{1 + K[S]} = \frac{[E]_0[S]}{K^{-1} + [S]}$$

Segundo o mecanismo, a velocidade de aparecimento do produto é dada por *velocidade* = $k_2[ES]$. Substituindo a equação precedente para [ES], temos:

$$\text{Velocidade} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K^{-1} + [S]},$$

a equação de velocidade de Michaelis-Menten.

13.87 (a) ClO é o intermediário de reação e Cl é o catalisador. (b) Cl, ClO, O, O_2. (c) As etapas 1 e 2 são de propagação. (d) $Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$.

13.89 Para uma reação de terceira ordem, $t_{1/2} = \text{constante}/[A_0]^2$. (b) A segunda meia vida, $t_{1/4}$ $t_2 = 4t_1$; logo, o tempo total é $t_1 + t_2 = 5t_1$ (c) $t_{1/16}$ exige $t_3 = 16t_1$ e $t_4 = 64t_1$, logo, $t_{1/16} = 85t_1$ pelo mesmo processo visto na parte (b).

13.91 (a) Iniciação: $Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl$; propagação: $Cl + CH_4 \longrightarrow CH_3Cl + H$, $H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$; terminação: $Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$, $H + H \longrightarrow H_2$, $H + Cl \longrightarrow HCl$.
(b) CH_3Cl e HCl.

13.93 $\Delta H_r° = +9{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta S_r°\ -15\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

13.95 A velocidade é determinada pela área superficial do catalisador e não pelas concentrações ou pressões dos reagentes.

13.97 (a) A reação total é $OCl^- + I^- \longrightarrow OI^- + Cl^-$.

(b) $$\text{Velocidade} = \frac{k_2 k_1}{k_1'} \frac{[OCl^-][I^-]}{[OH^-]}.$$

(c) Sim. (d) Se a reação for feita em um solvente orgânico, então H_2O não é mais o solvente e sua concentração deve ser incluída no cálculo da concentração de HOCl no equilíbrio:

$$\text{Velocidade} = \frac{k_2 k_1}{k_1'} \frac{[OCl^-][I^-][H_2O]}{[OH^-]}.$$

A velocidade de reação mostrará então a dependência da concentração da água, que será obscurecida quando a reação for feita em água como solvente.

13.99 (a) velocidade (0 min) = $1{,}01 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}.min^{-1}$, velocidade (5 min) = $6{,}07 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$, velocidade (10 min) $3{,}65 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$, velocidade (15 min) $2{,}2 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$, velocidade (20 min) = $1{,}3 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$, velocidade (30 min) = $4{,}8 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$; (b) primeira ordem, $k = 0{,}101\ min^{-1}$

Capítulo 14

14.1 (a) carbono; (b) lítio; (c) índio; (d) iodo

14.3 (a) enxofre; (b) selênio; (c) sódio; (d) oxigênio

14.5 iodo < bromo < cloro

14.7 cloro

14.9 antimônio

14.11 (a) K–Cl; (b) Na–O; (c) no cloreto de tálio(I)

14.13 $2\ K(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\ KH(s)$

14.15 (a) salino; (b) molecular; (c) molecular; (d) metálico

14.17 (a) ácido; (b) anfotérico; (c) ácido; (d) básico

14.19 (a) CO_2; (b) B_2O_3

14.21 (a) $C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2C = CH_2(g)$; número de oxidação de C em $C_2H_2 = -1$; de C em $H_2C{=}CH_2 = -2$, o carbono foi reduzido. (b) $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$.
(c) $BaH_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(aq) + 2\ H_2(g)$.

14.23 (a) +206,10 $kJ \cdot mol^{-1}$; (b) +214,62 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;
(c) +142,12 $kJ \cdot mol^{-1}$

14.25 (a) $H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{luz} 2\ HCl(g)$;
(b) $H_2(g) + 2\ Na(l) \xrightarrow{\Delta} 2\ NaH(s)$;
(c) $P_4(s) + 6\ H_2(g) \longrightarrow 4\ PH_3(g)$;
(d) $2\ Cu(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ CuH(s)$

14.27 (a) 1,23 V (b) A dificuldade está em isolar as duas meia-células e, ainda assim, manter o contato elétrico. Os íons precisam circular pelo sistema para manter o balanço de carga na reação. Neste caso, um material que permita a passagem de íons hidrogênio mas não o gás hidrogênio, ou o gás oxigênio seria necessário.

14.29 O lítio tem uma relação diagonal que é comum a muitos primeiros membros de um grupo. Muitos compostos de Li são semelhantes a compostos de Mg. Esse comportamento está relacionado ao raio iônico pequeno de Li^+, 58 pm, que é próximo do raio iônico de Mg^{2+}, 72 pm, mas muito menor do que o raio iônico de Na^+, 102 pm. O lítio é o único elemento que reage diretamente com o nitrogênio para formar o nitreto de lítio: $6\ Li(s) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ Li_3N(s)$. O lítio reage com o oxigênio para formar principalmente o óxido: $4\ Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ Li_2O(s)$. Os outros membros do grupo formam principalmente o peróxido ou o superóxido.

14.31 (a) $4\ Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ Li_2O(s)$; (b) $6\ Li(s) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ Li_3N(s)$; (c) $2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$; (d) $4\ KO_2(s) + 2\ H_2O(g) \longrightarrow 4\ KOH(s) + 3\ O_2(g)$

14.33 1 mol $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ dá 1 mol Na_2CO_3 em água.
Massa de $Na_2CO_3{,}10H_2O = 0{,}500\ L \times 0{,}135\ mol \cdot L^{-1} \times 286{,}15\ g\ Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \cdot mol^{-1}$
$= 19{,}3\ g\ Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$

14.35 $Mg(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2 + H_2(g)$

14.37 (a) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$; (b) $-57{,}33\ kJ \cdot mol^{-1}$

14.39 Be é o agente redutor mais fraco. Mg é mais forte do que Be, mas menos forte do que os outros membros do grupo, que têm aproximadamente a mesma força como redutor. Esse efeito está relacionado ao raio muito pequeno do íon Be^{2+}, 27 pm. Seu forte poder polarizante introduz muito caráter covalente em seus compostos. Assim, Be atrai elétrons mais fortemente e não os libera tão facilmente como outros membros do grupo. Mg^{2+} também é um íon pequeno, 58 pm, e o mesmo raciocínio se aplica, porém em menor grau. Os demais íons do grupo são muito maiores, liberam elétrons mais facilmente e são melhores agentes redutores.

14.41 $2\ Al(s) + 2\ OH^-(aq) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Al(OH)_4^-(aq) + 3\ H_2(g)$
$Be(s) + 2\ OH^-(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Be(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g)$
Be e Al são vizinhos diagonais na Tabela Periódica e têm comportamento químico semelhante.

14.43 (a) $Mg(OH)_2(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + 2\ H_2O(l)$;
(b) $Ca(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g)$;
(c) $BaCO3(s) \xrightarrow{\Delta} BaO(s) + CO_2(g)$

14.45 (a) :C̤̈l—Be—C̤̈l: Mg^{2+} $2[:\ddot{C}l:]^-$; $MgCl_2$ é iônico; $BeCl_2$ é um composto molecular. (b) 180°. (c) *sp*.

14.47 10,2 g C_2H_2

14.49 $4\ Al^{3+}(\text{fundido}) + 6\ O^{2-}(\text{fundido}) + 3\ C(s, gr) \longrightarrow 4\ Al(s) + 3\ CO_2(g)$

14.51 (a) $B_2O_3(s) + 3\ Mg(l) \xrightarrow{\Delta} 2\ B(s) + 3\ MgO(s)$;
(b) $2\ Al(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ AlCl_3(s)$;
(c) $4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Al_2O_3(s)$

14.53 (a) O hidrato de $AlCl_3$ – isto é, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ – funciona como um desodorante e antiperspirante. (b) Corundum, α-alumina, é usado como abrasivo em lixas. (c) $B(OH)_3$ é um antiséptico e inseticida.

14.55

```
           H
           |
       H—B—H
  H     |   |     H
   \   |    |   /
     B      B
   /   |    |   \
  H     |   |     H
       H—B—H
           |
           H
```

As pontes H e os quatro átomos B coordenados têm carga formal -1. Os átomos H terminais têm carga formal 0.

14.57 $1{,}2 \times 10^7$ g Al

14.59 (a) +0,743 V, (b) não

14.61 O silício está espalhado por toda a crosta terrestre na forma dos silicatos das rochas e como dióxido de silício na areia. Ele é obtido da quartzita, uma forma de quartzo (SiO_2) pelos seguintes processos: (1) redução em um forno de arco elétrico: $SiO_2(s) + 2\ C(s) \longrightarrow Si(s, \text{impuro}) + 2\ CO(g)$; (2) purificação do produto impuro em duas etapas: $Si(s, \text{impuro}) + 2\ Cl_2($, seguido por redução com hidrogênio ao elemento puro, $SiCl_4(l) + 2\ H_2(g) \longrightarrow Si(s, \text{puro}) + 4\ HCl(g)$.

14.63 No diamante, o carbono é hibridado sp^3 e forma uma estrutura tetraédrica, em um arranjo tridimensional extremamente rígido. O carbono da grafita é hibridado sp^2 e planar. Sua aplicação como lubrificante é uma conseqüência do fato de que as folhas em duas dimensões podem deslizar, umas em relação às outras, reduzindo a fricção. Na grafita, os elétrons *p*, não-hibridados, estão livres para se moverem de um carbono para o outro, o que resulta em condutividade elétrica elevada. No diamante, todos os elétrons estão localizados em carbonos sp^3 de ligações C–C σ; logo, o diamante é um mau condutor de eletricidade.

14.65 (a) $SiCl_4(l) + 2\ H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4\ HCl(g)$;
(b) $SiO_2(s) + 3\ C(s) \xrightarrow{2000°C} SiC(s) + 2\ CO(g)$;
(c) $Ge(s) + 2\ F_2(g) \longrightarrow GeF_4(s)$; (d) $CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$

14.67

```
        :Ö:      ⁴⁻
         |
  :Ö—Si—Ö:
         |
        :Ö:
```

Cargas formais: Si = 0, O = −1; números de oxidação: Si = +4, O = −2. Essa estrutura de Lewis é uma estrutura AX_4 na teoria VSEPR; portanto, de forma tetraédrica.

14.69 $\Delta Hr^\circ = +689{,}88\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta S_r^\circ = +360{,}85\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; $\Delta Gr^\circ = +582{,}29\ kJ \cdot mol^{-1}$. A constante de equilíbrio passa a ser maior do que 1 em 1912 K.

14.71 5,99 mg HF

14.73 (a) O íon $Si_2O_7^{6-}$ é construído a partir de dois íons tetraédricos SiO_4^{4-} em que os tetraedros de silicato partilham um átomo de oxigênio. Esse é o único caso em que só um átomo O é partilhado. (b) Os piroxenos – por exemplo, jade, $NaAl(SiO_3)_2$ são formados por cadeias de SiO_4 em que dois átomos O são partilhados pelas unidades vizinhas. A unidade repetitiva tem a fórmula SiO_3^{2-}. Veja a Fig. 14.39

14.75 SiF_6^{2-}

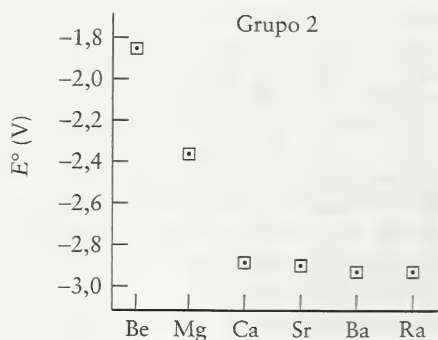
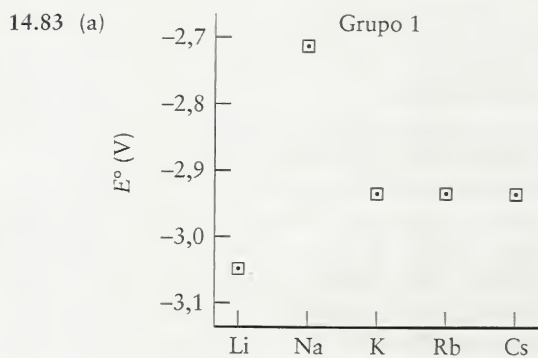
14.77 Os fluoretos iônicos reagem com água para liberar HF, que reage, então, com o vidro. As garrafas de vidro usadas para guardar fluoretos de metal tornam-se quebradiças e podem se desintegrar nas prateleiras dos almoxarifados.

14.79 Os íons de ferro dão uma cor vermelha escura à argila, o que não é desejável para o fabricante de porcelana fina. Uma base branca é esteticamente mais agradável.

14.81 Em muitas de suas reações o hidrogênio age como agente redutor. Exemplos são $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$ e vários processos de redução de minérios, como $NiO(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} Ni(s) + H_2O(g)$. Com elementos muito eletropositivos, como os metais alcalinos, $H_2(g)$ age como oxidante e forma hidretos de metal – por exemplo, $2\ K(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\ KH(s)$.

14.83 (a)

Grupo 1 — E° (V): −2,7; −2,8; −2,9; −3,0; −3,1 — Li Na K Rb Cs

Grupo 2 — E° (V): −1,8; −2,0; −2,2; −2,4; −2,6; −2,8; −3,0 — Be Mg Ca Sr Ba Ra

(b) Em ambos os grupos, a tendência dos potenciais-padrão é, em geral, para baixo quando o número atômico aumenta (eles ficam mais negativos), mas o lítio é anômalo. Essa tendência geral para baixo faz sentido, porque espera-se que seja mais fácil remover elétrons que estão mais afastados do núcleo. Entretanto, como vários fatores influenciam a facilidade de remoção, a tendência não é suave. Os potenciais são influenciados pelas energias livres de sublimação dos sólidos, dissociação das moléculas gasosas, entalpias de ionização e entalpias de hidratação dos íons gasosos. A origem do poder redutor anomalamente forte do Li é a energia de hidratação fortemente exotérmica do íon Li^+, muito pequeno, que favorece a ionização do elemento em solução água.

14.85 (a) reação ácido-base de Lewis; (b) $CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$

14.87 (a) $B(OH)_4^-$; (b) $B(OH)_3\ (aq) + 2H_2O\ (l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + B(HO)_4^-\ (aq)$

14.89 (a) As energias de ionização diminuem e os raios atômicos aumentam de cima para baixo nos Grupos 13/III e 14/IV. (b) As energias de ionização geralmente diminuem de cima para baixo em um grupo. À medida que o número atômico dos elementos aumenta, as camadas mais externas de elétrons de valência, mais afastadas do núcleo, são preenchidas. Os elétrons mais externos são, conseqüentemente, mais fáceis de serem removidos. Os raios aumentam de cima para baixo em um grupo pela mesma razão. Os raios são determinados primariamente pelos elétrons das camadas mais externas, mais afastada do núcleo nos elementos pesados. (c) As tendências correlacionam-se bem com as propriedades dos elementos. Por exemplo, a maior facilidade de remoção dos elétrons mais afastados correlaciona-se com o aumento do caráter metálico – isto é, a capacidade de formar íons positivos pela perda de um ou mais elétrons

14.91 Na maior parte de suas reações o hidrogênio age como um agente redutor, como os metais alcalinos. Entretanto, como descrito no texto e na resposta do Exercício 14.81, ele também pode agir como um oxidante, como os halogênios. Conseqüentemente, H_2 oxida elementos com potenciais-padrão de redução mais negativos do que −2,25 V, como os metais alcalinos e alcalino-terrosos (exceto Be). Os compostos formados são hidretos e contêm o íon H^-. O íon com carga negativa lembra os íons halogeneto. O hidrogênio também forma moléculas diatômicas e ligações covalentes como os halogênios. Conseqüentemente, o hidrogênio poderia ser colocado no Grupo 1 ou no Grupo 17. Mas é melhor pensar que o hidrogênio é um elemento único que tem propriedades em comum com os metais e os ametais. Portanto, ele deve estar centrado na Tabela Periódica, como na tabela do texto.

14.93 (a) O poder polarizante × 1.000 é dado entre parênteses: $Cs^+(5{,}88) < Rb^+(6{,}71) < K^+(7{,}25) < Na^+(9{,}80) < Li^+(17)$ e $Ba^{2+}(14{,}7) < Sr^{2+}(17{,}1) < Ca^{2+}(20{,}0) < Mg^{2+}(28) < Be^{2+}(74)$. (b) Esses dados dão um fraco suporte à relação diagonal. Li^+ é mais semelhante a Mg^{2+} do que a Be^{2+}, e Na^+ é mais parecido com Ca^{2+} do que Mg^{2+}, mas de cima para baixo no grupo, a correlação falha.

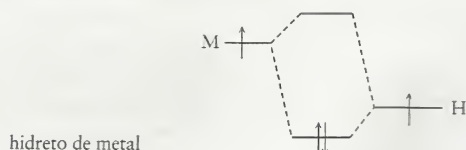
14.95 $0{,}0538\ mol \cdot L^{-1}$

14.97 Quanto menor for o cátion, maior é sua capacidade de polarizar e enfraquecer o íon CO_3^{2-}. Por isso, poderíamos predizer que, em um grupo, os carbonatos dos primeiros membros do grupo são menos estáveis do que os últimos membros do grupo. Assim, $Li_2CO_3 < Na_2CO_3 < K_2CO_3 < Rb_2CO_3 < Cs_2CO_3$ e $BeCO_3 < MgCO_3 < CaCO_3 < SrCO_3 < BaCO_3$. Entre grupos, esperaríamos que a estabilidade dos carbonatos de um período diminuísse do Grupo 1 ao Grupo 13/III devido ao menor volume dos íons do Grupo 13. Assim, $Al_2(CO_3)_2 < MgCO_3 < Na_2CO_3$. Os carbonatos do Grupo 13/IIIM^{3+} são, na verdade tão instáveis que não se formam.

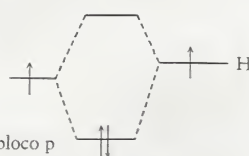
14.99 (a) $3{,}491\ g \cdot cm^{-3}$; (b) cúbico

14.101 Os hidretos de metais têm uma estrutura de orbitais moleculares muito assimétrica. Como os átomos de hidrogênio são

muito mais eletronegativos do que os átomos de metais, seus orbitais têm energia muito mais baixa. Conseqüentemente, quando uma ligação se forma, ele é uma ligação fortemente iônica, com os elétrons localizados principalmente no átomo de hidrogênio.

M H

hidreto de metal

Entretanto, em relação aos elementos mais leves o bloco *p*, a diferença de eletronegatividade não é tão grande e as ligações são muito mais covalentes. Os elementos do bloco *p* são mais eletronegativos do que o hidrogênio. A polaridade da ligação se inverte, mas é muito menos pronunciada do que nos hidretos salinos.

H

Elemento leve do bloco p

14.103 Os gases (a), (b), (c) e (d) podem funcionar como gases estufa, mas o gás (e) não. O argônio é monoatômico.

14.105 1,09 kg CO_2, O octano contribui mais CO_2 por litro queimado. É preciso considerar a quantidade de energia produzida por litro de combustível queimado.

14.107 (a) Diborano (B_2H_6) e $Al_2Cl_6(g)$ têm a mesma estrutura básica no sentido do arranjo dos átomos no espaço. (b) A ligação entre os átomos de boro e os átomos de hidrogênio em ponte é deficiente de elétrons. Existem três átomos e somente dois elétrons para mantê-los juntos em uma ligação de três centros e dois elétrons. A ligação em Al_2Cl_6 é convencional, no sentido de que todas as ligações envolvem dois átomos e dois elétrons. Aqui, o par isolado de elétrons de um átomo Cl é doado a um átomo Al adjacente. (c) A hibridação é sp^3 nos átomos B e Al. (d) As moléculas não são planares. O elemento do grupo 13/III e os átomos terminais a que ele se liga estão em um plano perpendicular ao plano que contém os átomos das pontes.

14.109 (a) Hexagonal. (b) O número total de íons carbonato da célula unitária é 6. O número total de íons cálcio na célula é 6, de acordo com a estequiometria total da calcita, $CaCO_3$.

14.111 Quatro íons cálcio e quatro íons sulfato estão na célula unitária. Oito moléculas de água estão completamente dentro da célula unitária. A fórmula total é $Ca_4(SO_4)_4(H_2O)_8$. A fórmula empírica é $CaSO_4{\cdot}2H_2O$.

14.113 (a) oxidação: $C(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow CO_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$, redução: $PbO(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s) + 2\,H_2O(l)$; (b) oxidado, $1{,}5 \times 10^{-2}$ mol e^-

14.115 As esferas exigem a formação de anéis de cinco átomos, que são estruturas de alta energia de BN porque envolvem ligações N–N e B–B.

Capítulo 15

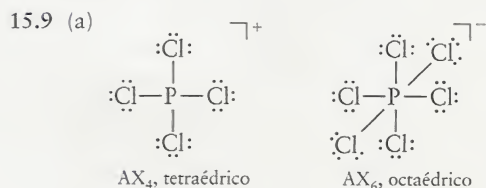
15.1 –3: NH_3, Li_3N, $LiNH_2$, NH_2^-; –2: H_2NNH_2; –1: N_2H_2, NH_2OH; 0: N_2; +1: N_2O, N_2F_2; +2: NO; +3: NF_3, NO_2^-, NO^+; +4: NO_2, N_2O_4; +5: HNO_3, NO_3^-, NO_2F

15.3 $CO(NH_2)_2(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow (NH_4)_2CO_3(aq)$; 6,4 kg de $(NH_4)_2CO_3$

15.5 (a) 0,35 L $N_2(g)$. (b) $Hg(N_3)_2$ produziria um volume maior, porque a massa molar é menor. (c) As azidas de metal são explosivos potentes porque o íon azida é termodinamicamente instável em relação à produção de $N_2(g)$. O íon azida é termodinamicamente instável porque a ligação tripla N≡N é muito forte e porque a produção de gás é favorecida pelo aumento de entropia.

15.7 (a) N_2O: $H_2N_2O_2$; $N_2O(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2N_2O_2(aq)$; N_2O_3: HNO_2; $N_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_2(aq)$; N_2O_5: HNO_3; $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq)$

15.9 (a)

$[PCl_4]^+$ AX$_4$, tetraédrico $[PCl_6]^-$ AX$_6$, octaédrico

(b) e (c) A separação dos átomos Br é igual a 311 pm. No caso de Cl, é 288 pm. Essas distâncias são mais curtas do que duas vezes o raio de van der Waals (Cl = 362 pm; Br = 390 pm) mas substâncialmente mais longas do que duas vezes o raio atômico (Cl, 198 pm; Br, 228 pm). Não fica claro, com esses números, que a interação estérica é o principal fator que impede a formação de PBr_6^-. Energias fracas da ligação P–Br podem também ser responsáveis pelo fato de que o íon PBr_6^- jamais foi observado.

15.11 (a) $3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$, $\Delta H_r^\circ = -138{,}18\ kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) $HNO_3(l) \longrightarrow HNO_3(aq)$, $\Delta H_r^\circ = -33{,}26\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

15.13 (a) $4\,Li(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Li_2O(s)$
(b) $2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$
(c) $2\,F_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,HF(aq) + O_2(g)$
(d) $2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$

15.15 (a) $2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$
(b) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq)$
(c) $2\,H_2S(g) + SO_2(g) \xrightarrow{300^\circ C,\ Al_2O_3} 3\,S(s) + 2\,H_2O(l)$

15.17 (a) H–O–O–H

Os dois átomos O em H_2O_2 têm a estrutura AX_2E_2; logo, o angulo predito é menor do que 109,5°. O valor experimental é 97°. (b)–(e) O potencial-padrão de H_2O_2 é +1,78 V em meio ácido. Ele deveria ser capaz de oxidar qualquer íon com potencial-padrão menor do que +1,78 V. Dos íons listados, Cu^+ e Mn^{2+} seriam oxidados. Um potencial de +1,98 V seria necessário para oxidar Ag^+ a Ag^{2+} e 2,87 V para oxidar F^-.

15.19 13,11 (13,12 se K_{a2} não for ignorado)

15.21 Veja a Fig. 2.19 para informações sobre as energias de ligação. Quanto mais fraca for a ligação H-X, mais forte será o ácido. H_2Te tem as ligações mais fracas e H_2O tem as mais fortes. Portanto, a ordem de acidez é $H_2Te > H_2Se > H_2S > H_2O$.

15.23 (a) $-73{,}35\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ (b) 28,6°C

15.25 O fluor vem do mineral espatoflúor, CaF_2, criolita, Na_3AlF_6, e fluorapatitas, $Ca_5F(PO_4)_3$. O elemento livre é preparado a partir de HF e KF por eletrólise, mas o HF e KH necessários são preparados em laboratório. O cloro vem principalmente do mineral sal-gema, NaCl. O elemento puro é obtido por eletrólise de NaCl líquido. O bromo é encontrado na água do mar e em poços de salmoura na forma do íon Br^-. Também é encontrado como um componente dos depósitos de sal. O elemento puro é obtido por oxidação de $Br^-(aq)$ por $Cl_2(g)$. O iodo é encontrado na água do mar, em plantas marinhas e poços de salmoura na forma do íon I^-. O elemento puro é obtido por oxidação de $I^-(aq)$

15.27 (a) +1 (b) +4 (c) +7 (d) +5

15.29 (a) $4\ KClO_3(l) \xrightarrow{\Delta} 3\ KClO_4(s) + KCl(s)$

(b) $Br_2(l) + H_2O(l) \longrightarrow HBrO(aq) + HBr(aq)$

(c) $NaCl(s) + H_2SO_4(aq)NaHSO_4(aq) + HCl(g)$

(d) Reações (a) e (b) são reações redox. A reação (c) é uma reação ácido-base de Brønsted

15.31 (a) $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$.

(b) O número de oxidação de Cl aumenta de HClO a $HClO_4$. O maior número de oxidação do cloro é +7; logo, $HClO_4$ é o agente oxidante mais forte.

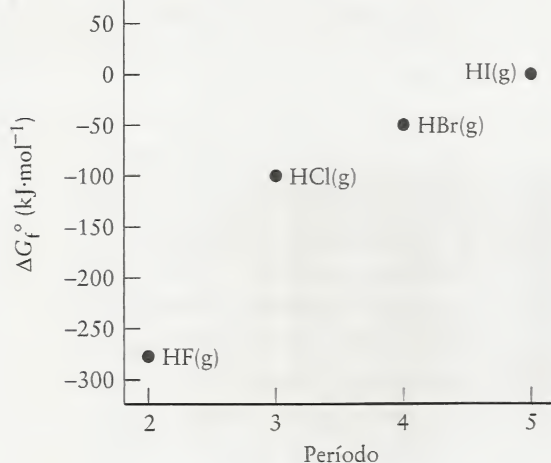
15.33 :C̤̈l—Ö̤—C̤̈l:, AX_2E_2, angular, cerca de 109°. O valor experimental é 110,9°.

15.35

$\Delta G_f°$ (kJ·mol^{-1}): 50, 0, −50, −100, −150, −200, −250, −300

HI(g) • HBr(g) • HCl(g) • HF(g)

2 3 4 5

Período

Os valores de $\Delta G_f°$ de HCl, HBr e HI estão em uma linha reta, mas o de HF é anômalo. Em outras propriedades HF também é o membro anômalo do grupo – em particular, a acidez. A estabilidade termodinâmica dos halogenetos de hidrogênio decrescem descendo o grupo.

15.37 Como $E_{célula}°$ é negativo, Cl_2 não oxida Mn^{2+} para formar o íon permanganato em solução ácida.

15.39 0,117 mol·L^{-1}

15.41 $7,59 \times 10^3$ kJ de calor liberado

15.43 O hélio é um componente dos gases naturais encontrados em formações rochosas em alguns lugares, especialmente no Texas, Estados Unidos. O argônio é obtido por destilação do ar líquido.

15.45 (a) +2; (b) +6; (c) +4; (d) +6

15.47 $XeF_4(aq) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow Xe(g) + 4\ HF(aq)$

15.49 Como mais átomos de oxigênio, muito eletronegativos, estão ligados a Xe em H_4XeO_6, H_4XeO_6 deveria ser mais ácido do que H_2XeO_4.

15.51 Um sol é um colóide formado por partículas sólidas suspensas em um líquido. A água turva é um tipo de sol. A espuma é uma suspensão de um gás em um sólido ou líquido. A espuma de estireno (isopor), a espuma de borracha, a espuma de sabão e os aerogéis são tipos de espumas.

15.53 (a) um sol e uma emulsão; (b) uma espuma; (c) um sol

15.55 Na fluorescência, a luz absorvida por moléculas é imediatamente emitida; na fosforescência, as moléculas permanecem no estado excitado por algum tempo antes da emissão da luz absorvida. Nos dois fenômenos, a energia do fóton emitido é menor do que a do fóton absorvido (os fótons emitidos têm comprimento de onda maior).

15.57 O mercúrio age como um agente de transferência de energia. Ele absorve energia de uma descarga de alta voltagem e emite essa energia na forma de fótons, no ultravioleta, com comprimentos de onda de cerca de 254 nm e 185 nm. A radiação emitida excita o material fluorescente que, então, emite radiação na região visível do espectro, a luz observada quando a lâmpada está ligada.

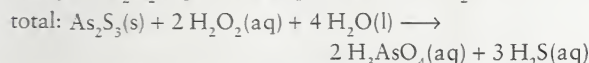
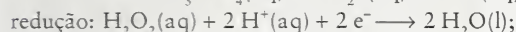
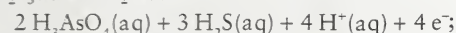
15.59 (a) e (b) A estrutura de Lewis de N_3^- é (as cargas formais são dadas abaixo de cada átomo).

(c) O valor −1/3 é um número de oxidação médio baseado somente no número de átomos de nitrogênio e a carga total. Podemos ver, na estrutura de Lewis, que os átomos de nitrogênio não são equivalentes; logo, eles devem ter números de oxidação diferentes. Seria arriscado afirmar que os nitrogênios terminais têm número de oxidação -1 e o átomo de nitrogênio central tem número de oxidação +1, mas dar o mesmo número de oxidação, −1/3, aos três átomos também não está completamente correto. (d) Essa situação ocorre com mais freqüência quando um elemento liga-se a outros átomos do mesmo tipo.

15.61 $I_2 < Br_2 < Cl_2 < F_2$

15.63 oxidação: $As_2S_3(s) + 8\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_3AsO_4(aq) + 3\ H_2S(aq) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$;

redução: $H_2O_2(aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l)$;

total: $As_2S_3(s) + 2\ H_2O_2(aq) + 4\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_3AsO_4(aq) + 3\ H_2S(aq)$

15.65 Essa razão, $\Delta H_{vap}/T_b$, é a entropia de vaporização. A ligação hidrogênio é muito mais forte em $H_2O(l)$ do que em $H_2S(l)$. Assim, $H_2O(l)$ tem um arranjo muito mais ordenado do que $H_2S(l)$. Em conseqüência, a variação de entropia na passagem ao estado gás é maior para H_2O do que para H_2S.

15.67 Veja no *web site* deste livro as estruturas dos óxidos de fósforo(III) e fósforo(V). A estrutura básica das duas moléculas é a mesma. Os átomos de fósforo estão em um arranjo tetraédrico com pontes de oxigênio para os outros átomos de fósforo. No óxido de fósforo(V), um oxigênio terminal a mais liga-se a cada átomo de fósforo. No óxido de fósforo(III), os átomos de oxigênio têm carga formal zero, como acontece com os átomos de fósforo. O mesmo também acontece no óxido de fósforo(V). Segundo as estruturas de Lewis, todas as ligações P–O do óxido de fósforo(III) têm ordem de ligação 1. No óxido de fósforo(V), a ordem de ligação entre os átomos de oxigênio terminais e os átomos de fósforo a que estão ligados é 2. O exame dos parâmetros moleculares mostra que todas as distâncias P–O_{ponte} são ligeiramente mais longas no óxido de fósforo(III) do que no óxido de fósforo(V) (163,8 pm contra 160,4 pm). Essa diferença é esperada porque o raio do fósforo(V) é menor do que o do fósforo(III). As distâncias P=O terminais do óxido de fósforo(V) são consideravelmente mais curtas (142,9

pm), o que está de acordo com a ordem de ligação maior entre o fósforo e esses átomos.

15.69 (a) $SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(l)$, reação de ácido-base de Lewis; (b) $2\ F_2(g) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow OF_2(g) + 2\ NaF(aq) + H_2O(l)$, reação redox em solução básica; (c) $S_2O_3^{2-}(aq) + 4\ Cl_2(g) + 13\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ HSO_4^-(aq) + 8\ H_3O^+(aq) + 8\ Cl^-(aq)$, reação redox; (d) $2\ XeF_6(s) + 16\ OH^-(aq) \longrightarrow XeO_6^{4-}(aq) + Xe(g) + 12\ F^-(aq) + 8\ H_2O(l) + O_2(g)$, reação redox

15.71 (a) $I_2(s) + 3\ F_2(g) \longrightarrow 2\ IF_3(s)$; $I_2(s) + 5\ F_2(g) \longrightarrow 2\ IF_5(s)$. (b) $I_2(aq) + I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq)$. (b) $Cl_2(g) + H_2Ol \longrightarrow HCl(aq) + HOCl(aq)$, porém existem reações competitivas, como $Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HCl(aq) + \frac{1}{2}\ O_2(g)$; a reação que predomina é determinada pela temperatura e pelo pH. (d) $2\ F_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ HF(aq) + O_2(g)$.

15.73 337,9 g

15.75 Auripigmento é As_2S_3 e realgar, As_4S_4. Auripigmento é amarelo e realgar vermelho alaranjado. Eles são usados como pigmentos.

15.77 (a) $[\ddot{N}=\ddot{N}=\ddot{N}]^-$, AX_2, linear 180°. (b) Entre fluoreto e cloreto. (c) HCl, HBr e HI são ácidos fortes. Para HF, $K_a = 3{,}5 \times 10^{-4}$; logo, HF é ligeiramente mais ácido do que HN_3. O tamanho pequeno do íon azida sugere que a ligação H-N em HN_3 é semelhante em energia à da ligação H–F; logo, espera-se que ele seja um ácido fraco. (d) iônico: NaN_3, $Pb(N_3)_2$, AgN_3; covalente: HN_3, $B(N_3)_3$, FN_3.

15.79 $0{,}156\ mol{\cdot}L^{-1}$

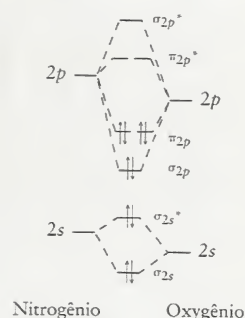
15.81 As solubilidades dos halogenetos iônicos são determinadas por vários fatores, especialmente a entalpia de rede e a entalpia de hidratação. Existe um balanço delicado entre os dois fatores, com a entalpia de rede sendo usualmente o fator determinante. As entalpias de rede decrescem de cloreto a iodeto e as moléculas de água podem separar mais facilmente os íons deste último. Os halogenetos menos iônicos, como os halogenentos de prata, geralmente têm solubilidade muito mais baixa e a tendência da solubilidade é o inverso da tendência dos halogenetos mais iônicos. No caso dos halogenetos menos iônicos, o carater covalente das ligações permite a persistência de pares iônicos em água. Os íons não são facilmente hidratados, o que os torna menos solúveis. A polarizabilidade dos íons halogeneto e a covalência de suas ligações aumenta de cima para baixo no grupo.

15.83 P_40_{10}.

15.85 (a) 0,26 V, espontâneo. (b) A formação do precipitado de AgI significa que a concentração de íons Ag^+ nunca é suficientemente alta para atingir as condições necessárias para que a reação redox ocorra. O produto de solubilidade, K_{ps}, limita as concentrações em solução; logo, o potencial redox verdadeiro não é o valor calculado, que corresponde ao valor obtido quando $[Ag^+] = 1\ mol{\cdot}L^{-1}$ e $[I^-] = 1\ mol{\cdot}L^{-1}$. Se usarmos as concentrações determinadas pelo equilíbrio de solubilidade e a equação de Nernst, poderemos calcular o potencial redox verdadeiro como sendo –0,68 V.

15.87 (a) O diagrama de orbitais moleculares do NO^+ deveria ter os orbitais do oxigênio ligeiramente mais baixos em energia do que os orbitais do nitrogênio, porque o oxigênio é mais eletronegativo. Isso faz com que a ligação seja mais iônica do que em N_2 ou O_2. Existe uma ambigüidade, entretanto, no sentido de que o diagrama de orbitais poderia ser semelhante ao de N_2 ou ao de O_2. Volte às Figs. 3.34 e 3.35, e você verá que os níveis σ_{2p} e π_{2p} têm energias relativas diferentes. Existem, portanto, duas possibilidades para o diagrama de energia de orbitais. Um deles é:

σ_{2p}^*, π_{2p}^*, 2p, 2p, π_{2p}, σ_{2p}, 2s, σ_{2s}^*, 2s, σ_{2s}

Nitrogênio Oxygênio

(b) Os dois diagramas de orbitais predizem a mesma ordem de ligação (3) e as mesmas propriedades magnéticas (diamagnéticos); logo, essas propriedades não podem ser usadas para determinar qual é o diagrama correto. Isso deve ser determinado por medidas espectroscópicas mais complexas.

15.89 (a) A pirita adota uma célula unitária cúbica de face centrada. (b) Os átomos de ferro estão nos vértices e no centro das faces da célula unitária. Oito átomos de enxofre estão completamente dentro da célula unitária. (c) O número de coordenação do ferro é seis (octaédrico). (d) Cada átomo de enxofre está ligado a dois outros átomos de enxofre e três átomos de ferro. (e) As posições dos átomos de enxofre podem ser vistas de duas maneiras. O exame da estrutura mostra que é melhor considerá-las íons S_2^{2-}. Os centros das ligações S-S estão nos centros de cada aresta da célula unitária ($12S_2^{2-} \times 1/4$) mais um íon S_2^{2-} no centro da célula unitária (só metade dois íons têm átomos de enxofre no interior da célula unitária). Isso dá um total de quatro íons S_2^{2-} na célula unitária. Alternativamente, identifique oito átomos S dentro da célula unitária.

15.91 (a) estado A: $94{,}72\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, estado B: $157{,}85\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, (b) 1,263 μm

15.93

$$\left[-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}- \right]$$

Capítulo 16

16.1 elementos à esquerda

16.3 (a) Sc; (b) Au; (c) Nb; (d) mais ou menos o mesmo tamanho

16.5 (a) Ti; (b) Cu; (c) Zn; (d) Fe; (e) Os

16.7 Hg é muito mais denso do que Cd, porque a contração do raio atômico entre Z = 58 e Z = 71 (a contração de lantanídeo) faz com que os átomos que seguem os lantanídeos sejam menores do que o esperado para suas massas atômicas e números atômicos. Zn e Cd têm densidades não muito diferentes, porque o raio de Cd só está sujeito à contração do bloco *d*, muito menor.

16.9 (a) Descendo em um grupo do bloco *d* (por exemplo, Cr a Mo, depois a W), existe uma probabilidade crescente de encontrar os elementos em um estado de oxidação mais alto. Em outras palavras, os estados de oxidação mais elevados ficam mais estáveis de cima para baixo no grupo. (b) A tendência nos elementos do bloco *p* é o inverso. Devido ao

efeito do par inerte, os estados de oxidação mais elevados tendem a ser menos estáveis descendo no grupo.

16.11 MO_3, M tem o número de oxidação +6. Desses três elementos, o estado de oxidação +6 é mais estável para Cr. Veja a Fig. 16.6.

16.13 (a) Ti(s), $MgCl_2$(s); $TiCl_4(g) + 2\,Mg(l) \xrightarrow{\Delta} Ti(s) + 2\,MgCl_2(s)$. (b) Co^{2+}(aq), HCO_3^-(aq), NO_3^-(aq); $CoCO(s) + HNO^3(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + NO_3^-$.
(c) V(s), CaO(s); $V_2O_5(s) + 5\,Ca(l) \xrightarrow{\Delta} 2\,V(s) + 5\,CaO(s)$

16.15 (a) óxido de titânio(IV), TiO_2; (b) óxido de ferro(III), Fe_2O_3; (c) óxido de manganês(IV), MnO_2

16.17 (a) V^{3+}, H_2, e Cl^-; (b) não reage; (c) Co^{2+}, H_2, e Cl^-

16.19 (a) $V_2O_5(s) + 2\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,VO_2^+ + 3\,H_2O(l)$
(b) $V_2O_5(s) + 6OH^- \longrightarrow 2\,VO_4^{3-} + 3\,H_2O(l)$

16.21 Quando o valor de *n* aumenta, os elétrons *d* e *f* tormam-se menos efetivos na blindagem do(s) eletron(s) de energia mais alta, mais externo(s), da carga atrativa do núcleo. Essa carga nuclear efetiva mais alta torna mais difícil a oxidação do átomo ou íon de metal.

16.23 (a) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$(aq) comporta-se como um ácido de Brønsted: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow [Cr(H_2O)_5OH]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$.
(b) O precipitado gelatinoso é o hidróxido $Cr(OH)_3$. O precipitado dissolve quando o íon complexo $Cr(OH)_4^-$ se forma: $Cr^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq) \longrightarrow Cr(OH)_3(s)$ e $Cr(OH)_3(s) + OH^-(aq) \longrightarrow [Cr(OH)_4]^-(aq)$.

16.25 (a) íon hexacianoferrato(II), +2;
(b) íon hexaaminacobalto(III), +3;
(c) íon aquapentacianocobalto(III), +3;
(d) íon pentaaminasulfatocobalto(III), +3

16.27 (a) $K_3[Cr(CN_6]$; (b) $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Cl$;
(c) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$; (d) $Na[Fe(H_2O_2)_2(CO_2O_4)_2]$

16.29 (a) 3, (b) 1 ou 2, (d) 2

16.31 Somente (b); em (a) e (c), os grupos amina estão muito afastados para coordenarem com o mesmo átomo de metal.

16.33 (a) 4; (b) 2; (c) 6 (en é bidentado); (d) 6 (EDTA é hexadentado)

16.35 (a) isômeros de ligação; (b) isômeros de ionização; (c) isômeros de ligação; (d) isômeros de ionização

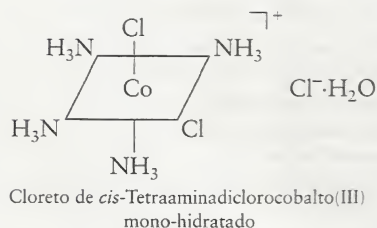
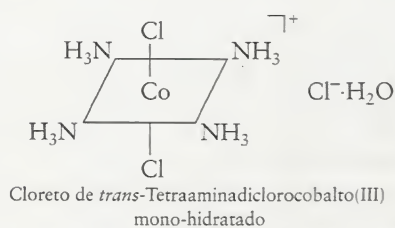
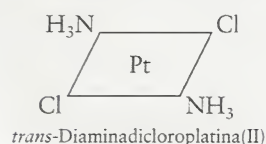
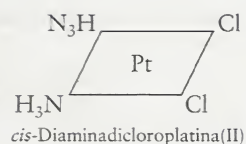
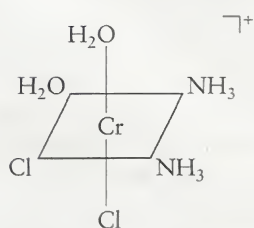
16.37 (a) sim,

Cloreto de *trans*-Tetraaminadiclorocobalto(III) mono-hidratado

Cloreto de *cis*-Tetraaminadiclorocobalto(III) mono-hidratado

(b) não
(c) sim,

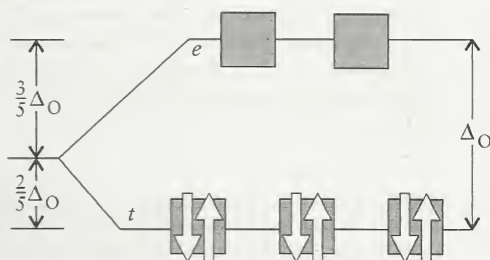
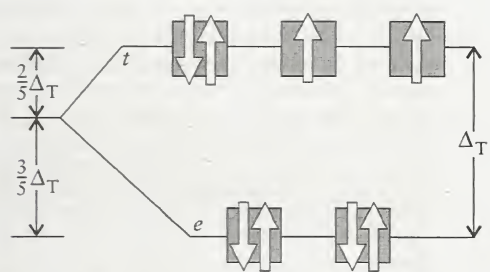
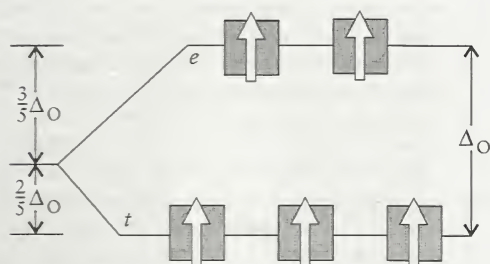
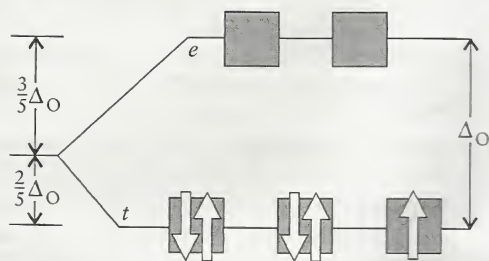
cis-Diaminadicloroplatina(II)

trans-Diaminadicloroplatina(II)

16.39 (a)

A espécie é opticamente ativa, porque ela não se superpõe a sua imagem no espelho. (b) sim.

16.41 (a) quiral; (b) aquiral

16.43 (a) 1; (b) 6; (c) 5; (d) 3; (e) 6; (f) 6

16.45 (a) 2; (b) 5; (c) 8; (d) 10; (e) 0 (ou 8); (f) 10

16.47

(a) octaédrico, ligante de campo forte, sem elétrons desemparelhados, $6e^-$

(b) tetraédrico, ligante de campo fraco, dois elétrons desemparelhados, $8e^-$

(c) octaédrico, ligante de campo fraco, cinco elétrons desemparelhados, $5e^-$

(d) octaédrico, ligante de campo forte, um elétron desemparelhado, $5e^-$

16.49 (a) nenhum; (b) dois

16.51 Os ligantes de campo fraco não interagem fortemente com os elétrons *d* do íon de metal; logo, só produzem uma pequena separação dos estados de energia dos elétrons *d*. O oposto acontece com os ligantes de campo forte. No caso dos ligantes de campo fraco, os elétrons desemparelhados permanecem desemparelhados se existem orbitais vazios; logo, um ligante de campo fraco provavelmente leva a um complexo de spin alto. Os ligantes de campo forte provavelmente levam a um complexo de spin baixo. O arranjo dos ligantes na série espectroquímica ajuda a distinguir os ligantes de campo forte dos ligantes de campo fraco. A medida da susceptibilidade magnética (paramagnetismo) pode ser usada para determinar o número de elétrons desemparelhados, o que, por sua vez, estabelece se o ligante associado é de campo fraco ou de campo forte.

16.53 (a) $[CoF_6]^{3-}$ é azul porque F^- é um ligante de campo fraco. (b) $[Co(en)_3]^{3+}$ é amarelo porque en é um ligante de campo forte.

16.55 573 nm, amarelo

16.57 No Zn^{2+}, os orbitais 3*d* estão completos (d^{10}). Portanto, não pode haver transições eletrônicas entre os níveis *t* e *e*; logo, não há absorção de luz visível e o íon é incolor em água. A configuração d^{10} não tem elétrons desemparelhados e, por isso, os compostos de zinco seriam diamagnéticos e não paramagnéticos.

16.59 (a) 162 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (b) 260 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (c) 208 $kJ{\cdot}mol^{-1}$; (d) $Cl^- < H_2O < NH_3$

16.61 O conjunto e_g, que compreende os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}.

16.63 (a) O íon CN^- é um ligante ácido π que aceita elétrons no orbital π^* vazio criado pela ligação múltipla C–N. (b) O íon Cl^- tem pares de elétrons suplementares, além do utilizado na formação da ligação σ com o metal; logo, ele pode atuar como uma base π, doando elétrons de um orbital *p* para um orbital *d* vazio do metal. (c) H_2O, como Cl^-, tem um par de elétrons suplementar que pode ser doado ao metal central, tornando-o uma base fraca. (d) O ligante en não é um ácido π nem uma base π, porque ele não tem orbitais de antiligação do tipo π ou pares de elétrons suplementares para doação. (e) $Cl^- < H_2O <$ en $< CN^-$. Observe que a série espectroquímica ordena os ligantes como bases $\pi <$ ligantes com ligações $\sigma <$ aceitadores π.

16.65 Não-ligante ou ligeiramente antiligante. Em um complexo que só forma ligações σ, o conjunto de orbitais t_{2g} é não-ligante. Se os ligantes podem funcionar como doadores π fracos (os que estão perto do centro da série espectroquímica, como H_2O), o conjunto t_{2g} torna-se ligeiramente antiligante por interação com os orbitais *p* completos dos ligantes.

16.67 Antiligante. O conjunto de orbitais e_g de um íon octaédrico de metal é sempre antiligante, porque ocorrem interações com os orbitais ligantes que formam as ligações σ. Isso é verdadeiro, independentemente do fato de os ligantes serem aceitadores π, doadores π, ou nenhum desses.

16.69 A água tem dois pares isolados de elétrons. Quando um deles está sendo usado para formar a ligação σ com o íon de metal, o outro pode ser usado para formar uma ligação π. Essa ligação aumenta a energia do conjunto t_{2g} de orbitais, diminuindo Δ_o. Portanto, a água é um ligante de campo fraco. A amônia não tem esse par de elétrons suplementar e, conseqüentemente, não pode funcionar como ligante doador π.

16.71 (a) CO. (b) nas Zonas D e C, $3\ Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2\ Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$; $Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3\ FeO(s) + CO_2(g)$. Essas reações se combinam para dar $Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2\ FeO(s) + CO_2(g)$. Na Zona B, $Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$; $FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$.
(c) Carbono.

16.73 A impureza mais importante é o carbono que é removido por oxidação a CO_2, seguido da captura do CO_2 por uma base para formar uma escória.

16.75 Cobre e zinco.

16.77 As ligas de metais são usualmente (1) mais duras e quebradiças, e (2) piores condutores de eletricidade do que os metais originais.

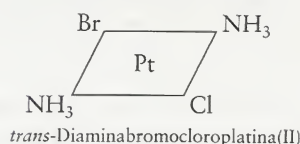
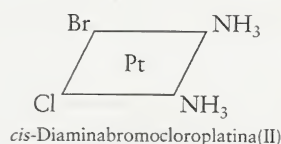
16.79 O composto é ferromagnético abaixo de T_C porque a magnetização é maior. Acima da temperatura Curie, o composto é paramagnético com spins orientados aleatoriamente; mas, abaixo daquela temperatura, os spins se alinham e a magnetização aumenta.

16.81 (a) $Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$ (Zona C); $3\ Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2\ Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$ e $Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3\ FeO(s) + CO_2(g)$; essas reações se combinam para dar $Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2\ FeO(s) + CO_2(g)$. (Zona D); $FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$ (Zona C). (b) $TiCl_4(g) + 2\ Mg(l) \xrightarrow{\Delta} Ti(s) + 2\ MgCl_2(s)$.
(c) $CaO(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\Delta} CaSiO_3(l)$.

16.83 3.6×10^{-31}

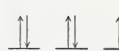
16.85 (a)

cis-Diaminabromocloroplatina(II)

trans-Diaminabromocloroplatina(II)

(b) Se o composto fosse tetraédrico, existiria um só composto e não dois.

16.87 (a) O primeiro, $[Ni(SO_4)(en)_2]Cl2$, dará um precipitado de AgCl por adição de $AgNO_3$. O segundo, não. (b) O segundo, $[NiCl_2(en)_2]I_2$, produzirá I_2 livre por oxidação suave com Br_2, por exemplo. O primeiro, não.

16.89 (a) $[MnCl_6]^{4-}$:

$[Mn(CN)_6]^{4-}$:

(b) Cinco (Cl) e um (CN). (c) Complexos com ligantes de campo fraco absorvem em luz de comprimento de onda

mais longos. Portanto, $[MnCl_6]^{4-}$ absorve em comprimentos de onda mais longos.

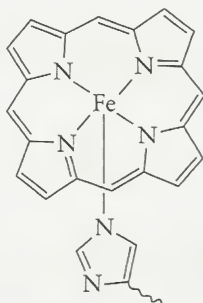
16.91 Os íons Mn^{2+} de alto spin têm configuração d^5 com cinco elétrons desemparelhados, como mostrado:

↑ ↑

↑ ↑ ↑

Para que ocorra absorção de luz na região visível do espectro, um elétron do conjunto t_{2g} deve mover-se para o conjunto e_g de orbitais. Como cada orbital já está ocupado com um elétron e todos os cinco orbitais têm eletrons com spins paralelos, o elétron que faz a transição tem de trocar de spin para formar um par de elétrons no orbital superior. Esse tipo de transição é chamado de "proibido por spin", porque tem uma probabilidade quantomecânica muito pequena de ocorrer; logo, os complexos têm coloração muito fraca.

16.93

Fe, N, N, N, N, N, N

16.95 A estrutura correta para $Co[NH_3)_6]Cl_3$ inclui quatro íons $Co(NH_3)_6^{3+}$ e três íons Cl^- em solução em água. O íons cloreto podem ser precipitados facilmente na forma de AgCl, o que não seria possível se eles estivessem ligados aos outros ligantes (NH_3). Se a estrutura fosse $Co(NH_3 - NH_3 - Cl_3)$, a predição da teoria VSEPR seria um arrranjo trigonal planar de ligantes para o íon Co^{3+}. A separação das energia dos orbitais *d* não seria a mesma do arranjo octaédrico e levaria a propriedades espectroscópicas e magnéticas inconsistentes com a evidência experimental. Além disso, não seriam observados isômeros geométricos ou isômeros ópticos.

16.97 A série espectroquímica da Figura 16.32 mostra as forças relativas do campo ligante dos íons halogeneto na ordem $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$. Como suas eletronegatividades seguem a mesma ordem, existe uma correlação positiva entre a força do campo ligante e a eletronegatividade dos íons halogeneto. O valor de Δ_o se correlaciona com a capacidade dos pares isolados suplementares do ligante de interagir com o conjunto t_{2g} de orbitais do íon de metal. Por isso, quanto menos eletronegativo for o ligante, mais fácil será a doação de elétrons do ligante para o íon de metal, mais aumentará a energia do conjunto t_{2g} do complexo e menor ficará Δ_o (veja Fig. 16.40a).

16.99 Para determinar essas relações é preciso levar em conta os tipos de interações que terão os ligantes dos extremos da série espectroquímica com os íons de metal. Os que são de campo fraco (formam complexos de spin alto, bases π) têm pares de elétrons isolados que podem ser doados ao íon de metal no modo π. Os que são de campo forte (formam complexos de spin baixo, ácidos π) aceitam elétrons do metal. Os complexos mais estáveis serão os produzidos, em geral, pelo ajuste entre o ligante e o metal. Assim, os primeiros metais de transição em estados de oxidação elevados terão poucos ou nenhum elétron nos orbitais d. Esses íons de metal serão estabilizados por ligantes que podem doar mais elétrons ao metal – os orbitais *d* vazios podem aceitar facilmente elétrons. Os complexos mais estáveis serão formados com os ligantes de campo fraco. O oposto é verdadeiro para os metais com muitos elétrons, que são os que estão do lado direito da Tabela Periódica, em estados de oxidação baixos. Estes metais têm, geralmente, a maior parte dos orbitais *d* ocupados e eles seriam desestabilizados por doação de elétrons π. Em vez disto, eles formam complexos mais estáveis com os ligantes que aceitam elétrons π (campo forte, ácidos π) que podem remover parcialmente a densidade eletrônica dos íons de metal.

16.101 (a) ZrO_2: existem quatro átomos de zircônio na célula unitária. ($\frac{1}{8} \times 8$ átomos nos vértices + $\frac{1}{2} \times 6$ átomos nos centros das faces) e oito átomos de oxigênio. (Todos os átomos O estão completamente dentro da célula unitária.) (b) Cúbico de face centrada. (c) 8. (d) Número de coordenação = 4, tetraédrico. (e) Uma óbvia diferença é que a zircônia é composta de dois tipos diferentes de átomos e, o diamante, somente de carbono. Entretanto, as duas estruturas são baseadas na célula unitária cúbica de face centrada. Na zircônia, todos os buracos tetraédricos criados no arranjo cúbico compacto de átomos de zircônio são ocupados por ligantes óxidos. No diamante, somente metade dos buracos são preenchidos. A conseqüência é que os átomos de zircônio ligam-se a duas vezes mais átomos de oxigênio do que os átomos de carbono ligam-se a outros átomos de carbono.

16.103 (a) $PtCl_2(NH_3)_2$, *cis*-diaminadicloroplatina(II). (b) O único outro isômero é a forma trans. Nem o cis nem o trans têm atividade óptica. (c) quadrado planar.

NH_3 / Cl—Pt—Cl / NH_3

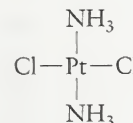
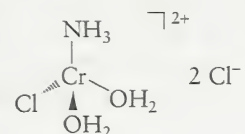
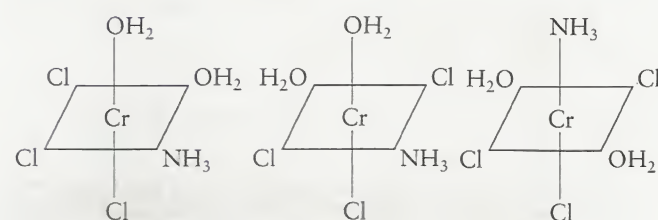
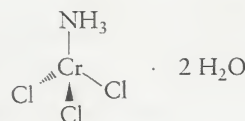
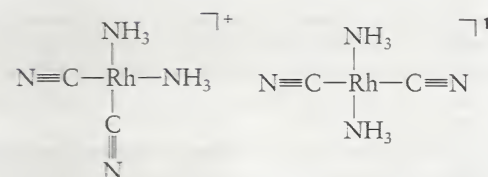
16.105 $[CrNH_3Cl(H_2O)_2]Cl_2$

$[Cr(NH_3)(Cl)(OH_2)(OH_2)]^{2+}$ 2 Cl^-

isômeros:

$Cr(NH_3)(Cl)(Cl)(Cl) \cdot 2\ H_2O$

16.107

$[N{\equiv}C{-}Rh(NH_3)_2(NH_3)(C{\equiv}N)]^{+}$ $\quad$ $[N{\equiv}C{-}Rh(NH_3)_2{-}C{\equiv}N]^{1}$

Como o ródio tem carga +3, sua configuração eletrônica é d^6.

Capítulo 17

17.1 (a) $5{,}7 \times 10^{-13}$ m, $2{,}1 \times 10^{11}$ J·mol^{-1}; (b) $6{,}4 \times 10^{-15}$ m, $1{,}9 \times 10^{13}$ J·mol^{-1}; (c) $1{,}1 \times 10^{-13}$ m, $1{,}1 \times 10^{12}$ J·mol^{-1}; (d) $4{,}6 \times 10^{-12}$ m, $2{,}6 \times 10^{10}$ J·mol^{-1}

17.3 (a) $3{,}21 \times 10^{20}$ Hz, $9{,}35 \times 10^{-13}$ m; (b) $3{,}97 \times 10^{20}$ Hz, $7{,}59 \times 10^{-13}$ m; (c) $2{,}65 \times 10^{20}$ Hz, $1{,}13 \times 10^{-12}$ m

17.5 (a) ${}^{3}_{1}\text{T} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{3}_{2}\text{He}$; (b) ${}^{83}_{39}\text{Y} \longrightarrow {}^{0}_{1}\text{e} + {}^{83}_{38}\text{Sr}$; (c) ${}^{87}_{36}\text{Kr} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{87}_{37}\text{Rb}$; (d) ${}^{225}_{91}\text{Pa} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{221}_{89}\text{Ac}$

17.7 (a) ${}^{8}_{5}\text{B} \longrightarrow {}^{0}_{1}\text{e} + {}^{8}_{4}\text{Be}$; (b) ${}^{63}_{28}\text{Ni} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{63}_{29}\text{Cu}$; (c) ${}^{185}_{79}\text{Au} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{181}_{77}\text{Ir}$; (d) ${}^{7}_{4}\text{Be} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{7}_{3}\text{Li}$

17.9 (a) β, ${}^{24}_{11}\text{Na} \longrightarrow {}^{24}_{12}\text{Mg} + {}^{0}_{-1}\text{e}$;(b) β, ${}^{128}_{50}\text{Sn} \longrightarrow {}^{128}_{51}\text{Sb} + + {}^{0}_{-1}\text{e}$; (c) β^{+}, ${}^{140}_{57}\text{La} \longrightarrow {}^{140}_{56}\text{Ba} + {}^{0}_{1}\text{e}$; (d) α, ${}^{228}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{224}_{88}\text{Ra} + {}^{4}_{2}\alpha$

17.11 (a) ${}^{11}_{5}\text{B} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow 2\,{}^{1}_{0}\text{n} + {}^{13}_{7}\text{N}$; (b) ${}^{35}_{17}\text{Cl} + {}^{2}_{1}\text{D} \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{36}_{18}\text{Ar}$; (c) ${}^{96}_{42}\text{Mo} + {}^{2}_{1}\text{D} \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{97}_{43}\text{Tc}$; (d) ${}^{45}_{21}\text{Sc} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{42}_{19}\text{K}$

17.13 (a) β decaimento, ${}^{68}_{29}\text{Cu} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{68}_{30}\text{Zn}$; (b) β^{+} decaimento, ${}^{103}_{48}\text{Cd} \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{e} + {}^{103}_{47}\text{Ag}$; (c) α, decaimento, ${}^{243}_{97}\text{Bk} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{239}_{95}\text{Am}$; (d) α decaimento, ${}^{260}_{105}\text{Db} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{256}_{103}\text{Lr}$

17.15 ${}^{235}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{231}_{90}\text{Th}$, ${}^{231}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{231}_{91}\text{Pa}$, ${}^{231}_{91}\text{Pa} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{227}_{89}\text{Ac}$, ${}^{227}_{89}\text{Ac} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{227}_{90}\text{Th}$, ${}^{227}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{223}_{88}\text{Ra}$, ${}^{223}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{219}_{86}\text{Rn}$, ${}^{219}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{215}_{84}\text{Po}$, ${}^{215}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{215}_{85}\text{At}$, ${}^{215}_{85}\text{At} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{211}_{83}\text{Bi}$, ${}^{211}_{83}\text{Bi}, \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{211}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{207}_{82}\text{Pb}$

17.17 (a) ${}^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{17}_{8}\text{O} + {}^{1}_{1}\text{p}$; (b) ${}^{248}_{96}\text{Cm} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{249}_{97}\text{Bk} + {}^{0}_{-1}\text{e}$; (c) ${}^{243}_{95}\text{Am} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{244}_{96}\text{Cm} + {}^{0}_{-1}\text{e} + \gamma$; (d) ${}^{13}_{6}\text{C} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{14}_{6}\text{C} + \gamma$

17.19 (a) ${}^{20}_{10}\text{Ne} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{8}_{4}\text{Be} + {}^{16}_{8}\text{O}$; (b) ${}^{20}_{10}\text{Ne} + {}^{20}_{10}\text{Ne} \longrightarrow {}^{16}_{8}\text{O} + {}^{24}_{12}\text{Mg}$; (c) ${}^{44}_{20}\text{Ca} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow \gamma + {}^{48}_{22}\text{Ti}$; (d) ${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{1}_{1}\text{p} + {}^{28}_{13}\text{Al}$

17.21 (a) ${}^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{17}_{8}\text{O} + {}^{1}_{1}\text{p}$; (b) ${}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{240}_{95}\text{Am} + {}^{0}_{-1}\text{e}$

17.23 (a) untriquadium, Utq; (b) unquadpentium, Uqp; (c) binilunium, Bnu

17.25 $1{,}3 \times 10^{-5}$ Ci

17.27 (a) $9{,}2 \times 10^{4}$ Bq (1 Bq = 1 desintegração por segundo); (b) $5{,}3 \times 10^{12}$ Bq; (c) $2{,}7 \times 10^{8}$ Bq

17.29 $1{,}0 \times 10^{2}$ rad, $1{,}0 \times 10^{2}$ rem, 1,0 Sv

17.31 100 d

17.33 (a) $5{,}63 \times 10^{-2}\ \text{a}^{-1}$; (b) $0{,}83\ \text{s}^{-1}$; (c) $0{,}0693\ \text{min}^{-1}$

17.35 $6{,}0 \times 10^{3}$ Ci

17.37 (a) 78,5%; (b) 53,8%

17.39 (a) 0,50; (b) $9{,}3 \times 10^{8}$ a

17.41 $3{,}54 \times 10^{3}$ a

17.43 (a) $1{,}0 \times 10^{-3}$ Ci; (b) $2{,}7 \times 10^{-4}$ Ci; (c) 0,41 Ci

17.45 45 d

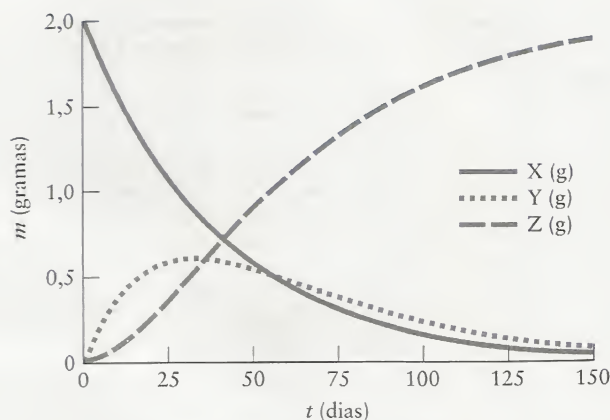
17.47 (a) 14 d; (b) 0,25

17.49 26,4%

17.51 $[\text{X}] = [\text{X}]_0 e^{-k_1 t}$; $[\text{Y}] = \dfrac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})[\text{X}]_0$;

$$[\text{Z}] = [\text{X}]_0\left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}\right).\ k_1 = 0{,}0253\ \text{d}^{-1};$$

$k_2 = 0{,}0371\ \text{d}^{-1}$. O gráfico considera $[\text{X}]_0 = 2{,}00$ g.

2,0
1,5
1,0
0,5
0
m (gramas)
X (g)
Y (g)
Z (g)
0 25 50 75 100 125 150
t (dias)

17.53 Se $H_2{}^{18}O$ é usado na reação, a marcação pode ser seguida. Após a separação dos produtos, pode-se usar a espectrocopia vibracional ou a espectrometria de massas para determinar se o produto incorporou ^{18}O.

17.55 A freqüência vibracional da ligação C–D seria menor $\nu_{\text{C–D}} \approx 0{,}73\nu_{\text{C–H}}$

17.57 (a) $9{,}0 \times 10^{13}$ J; (b) $8{,}20 \times 10^{-14}$ J; (c) 90 J; (d) $1{,}51 \times 10^{-10}$ J

17.59 $-4{,}3 \times 10^{9}\ \text{kg·s}^{-1}$

17.61 (a) $1{,}41 \times 10^{12}\ \text{J·núcleon}^{-1}$ (b) $1{,}212 \times 10^{12}\ \text{J·núcleon}^{-1}$; (c) $1{,}8 \times 10^{13}\ \text{J·núcleon}^{-1}$; (d) $4{,}57 \times 10^{13}\ \text{J·núcleon}^{-1}$; (C) ^{62}Ni

17.63 (a) $-7{,}8 \times 10^{10}\ \text{J·g}^{-1}$; (b) $-3{,}52 \times 10^{11}\ \text{J·g}^{-1}$; (c) $-2{,}09 \times 10^{11}\ \text{J·g}^{-1}$; (d) $-3{,}36 \times 10^{11}\ \text{J·g}^{-1}$

17.65 (a) ${}^{24}_{11}\text{Na} \longrightarrow {}^{24}_{12}\text{Mg} + {}^{0}_{-1}\text{e}$; (b) $-8{,}85 \times 10^{-13}$ J; (c) $-3{,}69 \times 10^{-14}\ \text{J·núcleon}^{-1}$

17.67 (a) ${}^{244}_{95}\text{Am} \longrightarrow {}^{134}_{53}\text{I} + {}^{107}_{42}\text{Mo} + 3\,{}^{1}_{0}\text{n}$; (b) ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{96}_{40}\text{Zr} + {}^{138}_{52}\text{Te} + 2\,{}^{1}_{0}\text{n}$; (c) ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{101}_{42}\text{Mo} + {}^{132}_{50}\text{Sn} + 3\,{}^{1}_{0}\text{n}$

17.69 (a) 9 dpm; (b) 7×10^{5} decays

17.71 (a) $3{,}4 \times 10^{8}\ \text{pCi·L}^{-1}$; (b) $1{,}0 \times 10^{19}$ decaimentos; (c) 1×10^{2} d

17.73 (a) A fusão não pode ser iniciada em uma bomba quando a temperatura não é suficientemente elevada, como as que só podem ser geradas por uma bomba de fissão. Por isso, não existe vantagem ambiental no uso de bombas de fusão. A bomba de fissão tem a vantagem ambiental de que seu poder destrutivo pode ser controlado cuidadosamente. É possível fabricar pequenas bombas de fissão cujo efeito destrutivo pode ser contido em uma área relativamente pequena. (b) O argumento principal para o uso de bombas nas escavações é a velocidade e, portanto, o custo efetivo do processo. O principal argumento contra o uso das bombas é a degradação do ambiente.

17.75 (a) $4{,}5 \times 10^{9}$ a; (b) $3{,}9 \times 10^{9}$ a

17.77 (a) $k = 1{,}1\ \text{d}^{-1}$, $t_{1/2} = 0{,}63$ d; (b) 0,22 mg

17.79 (a) A radiação γ é a mais efetiva para os procedimentos de diagnóstico de tumores, porque é a menos destrutiva. Os raios γ passam facilmente pelo organismo e podem ser contados. As partículas α e β são retidas nos tecidos do corpo. (b) As partículas α tendem a ser melhores para a terapia, porque causam menos destruição. (c) e (d) ^{131}I, 8d (usado para imagens da tireóide); ^{67}Ga, 78 h (usado principalmen-

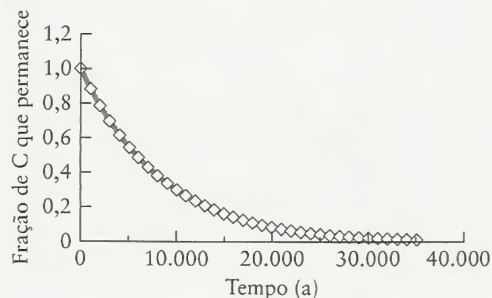
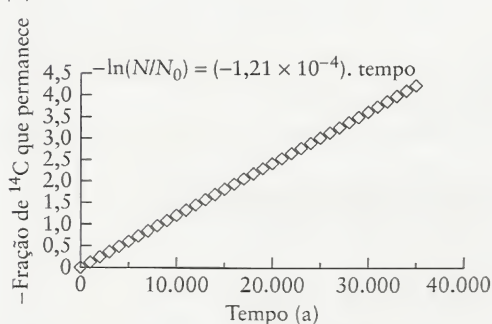
te na forma do citrato); ^{99m}Tc, 6h (usado em vários tecidos do corpo variando-se os ligantes do átomo Tc).

17.81 (a)

Fração de C que permanece: 1,2; 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0
0; 10.000; 20.000; 30.000; 40.000
Tempo (a)

(b)

$-\ln(N/N_0) = (-1{,}21 \times 10^{-4})$. tempo

–Fração de ^{14}C que permanece: 4,5; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5; 0
0; 10.000; 20.000; 30.000; 40.000
Tempo (a)

(c) A informação pode ser obtida dos gráficos ou da equação $-\ln(N/N_0) = kt$; < 1% da quantidade original de ^{14}C presente é o mesmo que $N/N_0 = 0{,}01$ ou menos.
$-\ln 0{,}01 = (1{,}21 \times 10^{-4}\ a^{-1})t$, $t = 3{,}8 \times 10^4$ a.

17.83 0,26 L

17.85 (a) diminui; (b) $k_{C-H}/k_{C-D} \sim 7$; (c) $k_{C-H}/k_{C-D} - 8$

17.87 $1{,}637\ 42 \times 10^{-13}$ J

17.89 (a) ${}^{8}_{2}He \longrightarrow {}^{8}_{3}Li + {}^{0}_{-1}e$ (*Nota*: Este produto é somente o primeiro produto filho. Como ele não é estável, podemos esperar outras etapas, como ${}^{8}_{3}Li \longrightarrow {}^{8}_{4}Be + {}^{0}_{-1}e$)
(b) ${}^{14}_{8}O + {}^{0}_{-1}e$, ${}^{14}_{7}N$

Capítulo 18

18.1 (a)

```
    H           H
    |           |
H — C — C ≡ C — C — H
    |           |
    H           H
```
Alquino

(b)

```
    H   H   H   H
    |   |   |   |
H — C — C — C — C — H
    |   |   |   |
    H   H   H   H
```
Alcano

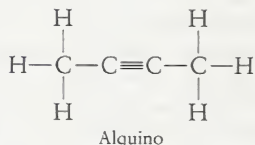
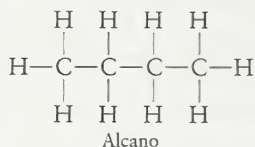
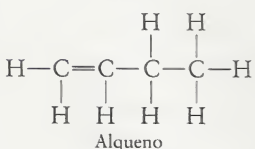
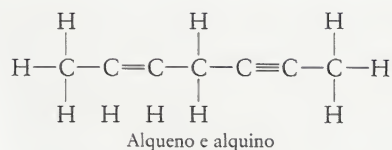
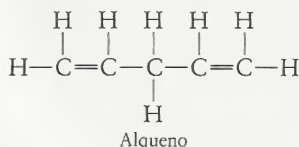
(c)

```
            H   H
            |   |
H — C = C — C — C — H
    |   |   |   |
    H   H   H   H
```
Alqueno

(d)

```
    H           H               H
    |           |               |
H — C — C = C — C — C ≡ C — C — H
    |           |               |
    H   H   H   H               H
```
Alqueno e alquino

(e)

```
    H   H   H   H   H
    |   |   |   |   |
H — C = C — C — C = C — H
            |
            H
```
Alqueno

18.3 (a) $(CH_3)_3CH$ ou C_4H_{10}, alcano; (b) $C_6H_7CH_3$ ou C_7H_{10}, alqueno; (c) C_6H_{12}, alcano; (d) C_6H_{12} alcano

18.5 $C_{12}H_{26}$, alqueno; (b) $C_{13}H_{20}$, alqueno; (c) C_7H_{14}, alcano; (d) $C_{14}H_8$ hidrocarboneto aromático

18.7 (a) propano; (b) butano; (c) heptano; (d) decano;

18.9 (a) metila; (b) pentila; (c) propila; (d) hexila;

18.11 (a) propano; (b) etano; (c) pentano; (d) 2,3-dimetil-butano;

18.13 (a) 4-metil-2-penteno; (b) 2-fenil-2,3-dimetil-pentano;

18.15 (a) $CH_2{=}CHCH(CH_3)CH_2CH_3$;
(b) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH(CH_2CH_3)(CH_2)_2CH_3$;
(c) $HC{\equiv}C(CH_2)_2C(CH_3)_3$;
(d) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$

18.17 (a)

```
    H   H   H   CH3 H   H   H   H   H
    |   |   |   |   |   |   |   |   |
H — C — C — C — C — C — C — C — C — C — H
    |   |   |   |   |   |   |   |   |
    H   H   H   CH3 H   H   H   H   H
```

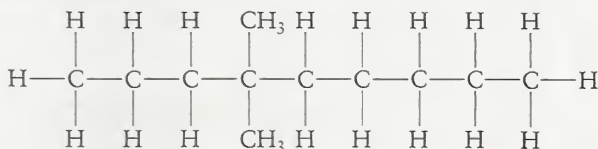
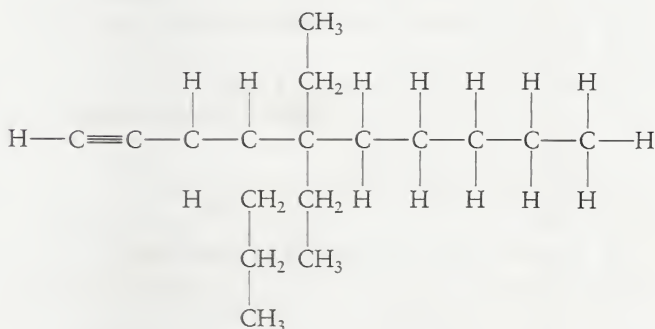
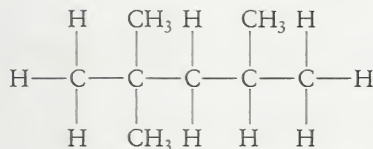
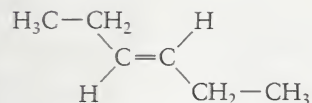
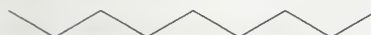
(b)

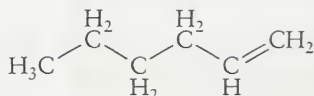
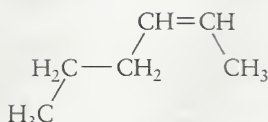
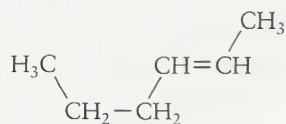
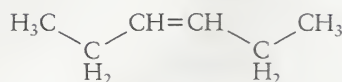
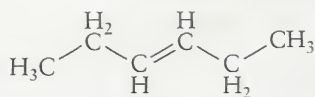
```
                      CH3
                      |
            H   H     CH2 H   H   H   H   H
            |   |     |   |   |   |   |   |
H — C ≡ C — C — C  —  C — C — C — C — C — C — H
            |   |     |   |   |   |   |   |
            H   CH2   CH2 H   H   H   H   H
                |     |
                CH2   CH3
                |
                CH3
```

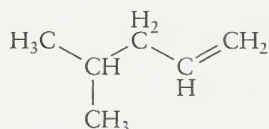
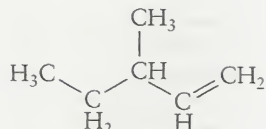
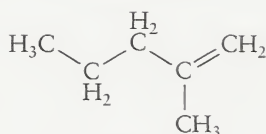
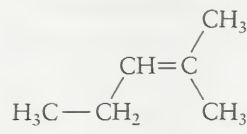
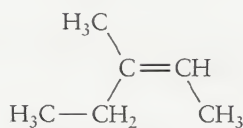
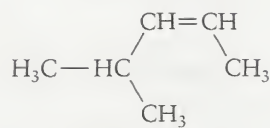
(c)

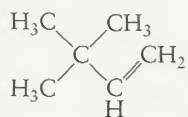
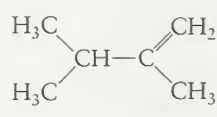
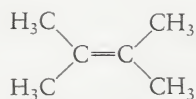
```
    H   CH3 H   CH3 H
    |   |   |   |   |
H — C — C — C — C — C — H
    |   |   |   |   |
    H   CH3 H   H   H
```

(d)

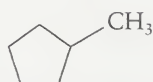
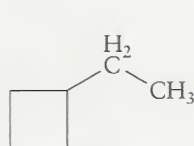
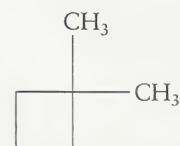
```
H3C—CH2       H
       \     /
        C = C
       /     \
      H       CH2—CH3
```

18.19 (a)

(b) (c)

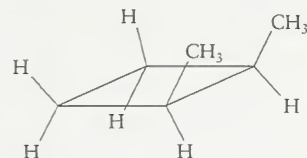
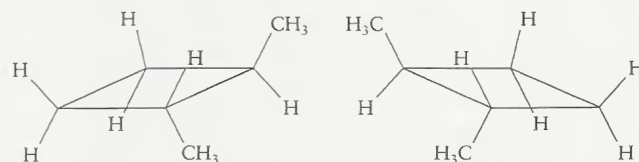
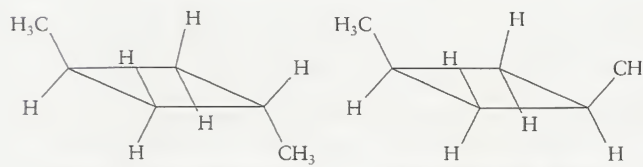
18.21 (a) hexenos

1-Hexeno

cis-2-Hexeno

trans-2-Hexeno

cis-3-Hexeno

trans-3-Hexeno

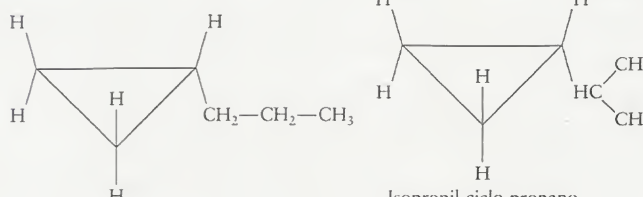
pentenos:

4-Metil-1-Penteno

3-Metil-1-Penteno

2-Metil-1-Penteno

2-Metil-2-Penteno

cis-3-Metil-2-Penteno
(+ o isômero trans)

cis-4-Metil-2-Penteno
(+ o isômero trans)

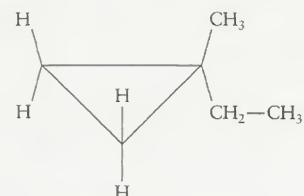
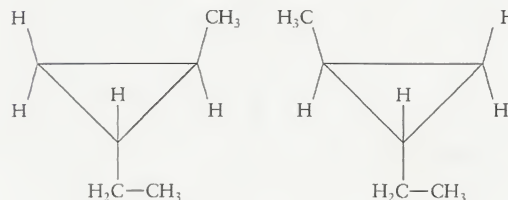
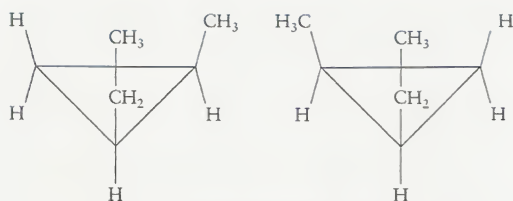
butanos:

3,3-Dimetil-1-Buteno

2,3-Dimetil-1-Buteno

2,3-Dimetil-2-Buteno

(b) moléculas cíclicas

Ciclo-hexano

Metil-ciclo-pentano

Etil-ciclo-butano

1,1-Dimetil-ciclo-butano

As estruturas seguintes foram desenhadas de modo a enfatizar a estereoquímica

cis-1,2-Dimetil-ciclo-butano

trans-1,2-dimetil-ciclo-butano
(imagens no espelho que não se superpõem)

trans-1,3-Dimetil-ciclo-butano

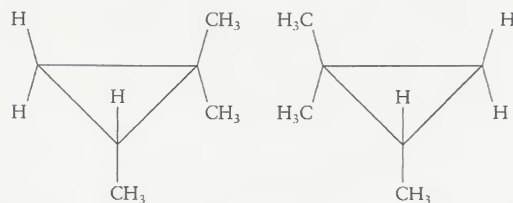
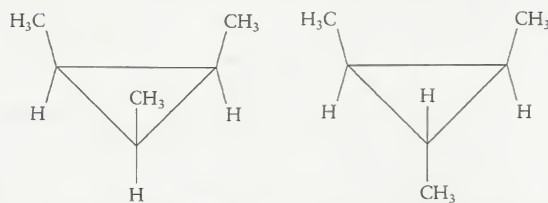
cis-1,3-Dimetil-ciclo-butano

Propil-ciclo-propano

Isopropil-ciclo-propano
ou 2-ciclo-propil-propano

1-Etil-1-metil-ciclo-propano

trans-1-Etil-2-metil-ciclo-propano
(imagens no espelho que não se superpõem)

```
H         CH3      H3C          H
    CH3                 CH3
    CH2                 CH2
H          H       H            H
     H                   H
```

cis-1-Etil-2-metil-ciclo-propano
(imagens no espelho que não se superpõem)

```
H         CH3      H3C          H
     H                   H
H         CH3      H3C          H
    CH3                 CH3
```

1,1,2-Trimetil-ciclo-propano
(imagens no espelho que não se superpõem)

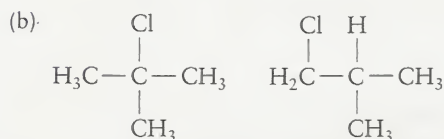
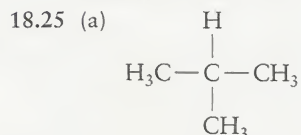
```
H3C       CH3      H3C          CH3
    CH3                  H
H          H       H            H
     H                  CH3
```

1,2,3-Trimetil-ciclo-propano (isômero todo cis) — 1,2,3-Trimetil-ciclo-propano (isômero cis-trans)

18.23 (a) Não são isômeros; (b) isômeros estruturais; (c) isômeros geométricos; (d) não são isômeros, só vistas diferentes da mesma estrutura.

18.25 (a)

```
       H
       |
 H3C — C — CH3
       |
      CH3
```

(b)

```
       Cl              Cl  H
       |               |   |
 H3C — C — CH3    H2C — C — CH3
       |                   |
      CH3                 CH3
```

18.27 Um asterisco (*) assinala o carbono quiral:

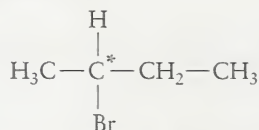
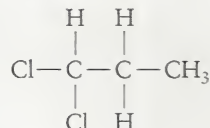
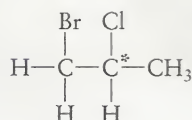
(a) opticamente ativo

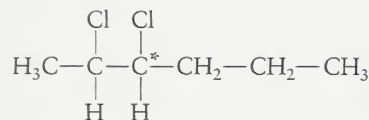
```
       H
       |
 H3C — C* — CH2 — CH3
       |
       Br
```

(b) não é opticamente ativo

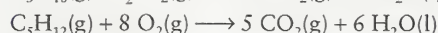
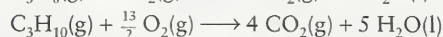
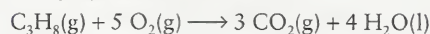
```
     H   H
     |   |
Cl — C — C — CH3
     |   |
     Cl  H
```

(c) opticamente ativo

```
    Br  Cl
    |   |
H — C — C* — CH3
    |   |
    H   H
```

(d) não é opticamente ativo

```
       Cl  Cl
       |   |
 H3C — C — C* — CH2 — CH2 — CH3
       |   |
       H   H
```

18.29 A origem da diferença está nas forças de London mais fracas que existem nas moléculas ramificadas. Os átomos de moléculas ramificadas vizinhas não podem se aproximar tanto quanto seus isômeros não-ramificados.

18.31 As equações balanceadas são:

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$$
$$C_4H_{10}(g) + \tfrac{13}{2}\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$$
$$C_5H_{12}(g) + 8\ O_2(g) \longrightarrow 5\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

As entalpias de combustão que correspondem a essas reações estão listdas no Apêndice 2:

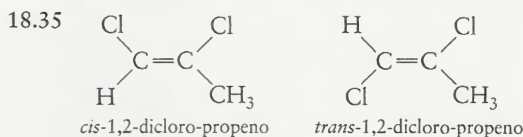
Composto	(a) Entalpia de combustão ($kJ \cdot mol^{-1}$)	(b) Calor liberado ($kJ \cdot g^{-1}$)
propano	−2220,	50,3
butano	−2878	49,5
pentano	−3537	49,0

A entalpia molar da combustão aumenta com a massa molar, como esperado, porque o número de mols de CO_2 e H_2O formados aumenta juntamente com o número de átomos de carbono e hidrogênio do composto. O calor liberado por grama desses hidrocarbonetos é praticamente o mesmo, porque a razão entre átomos H e átomos C é semelhante nos três hidrocarbonetos.

18.33 nove e não são isômeros ópticos.

18.35

```
Cl       Cl          H        Cl
   C = C                C = C
H        CH3         Cl       CH3
```

cis-1,2-dicloro-propeno — *trans*-1,2-dicloro-propeno

O *cis*-1,2-dicloro-propeno é polar, embora o *trans*-1,2-dicloro-propeno seja ligeiramente polar também.

18.37 (a)

```
    H   H   Br  H   H              H   Br  H   H   H
    |   |   |   |   |              |   |   |   |   |
H — C — C — C — C — C — H      H — C — C — C — C — C — H
    |   |   |   |   |              |   |   |   |   |
    H   H   H   H   H              H   H   H   H   H
```

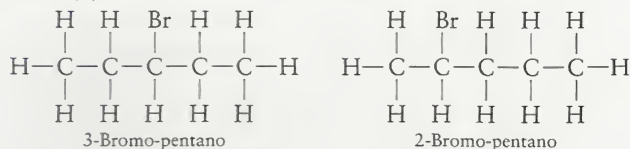
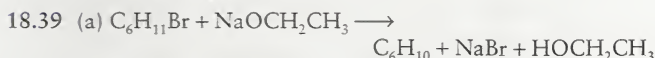
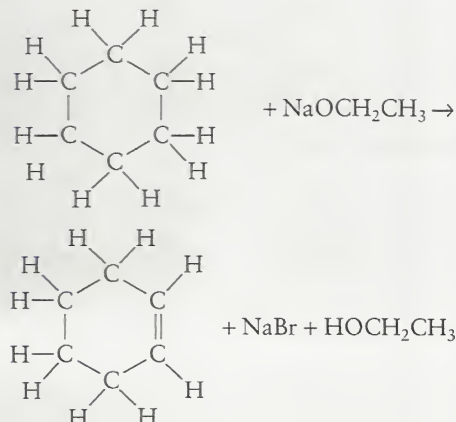
3-Bromo-pentano — 2-Bromo-pentano

(b) reação de adição

18.39 (a) $C_6H_{11}Br + NaOCH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_{10} + NaBr + HOCH_2CH_3$

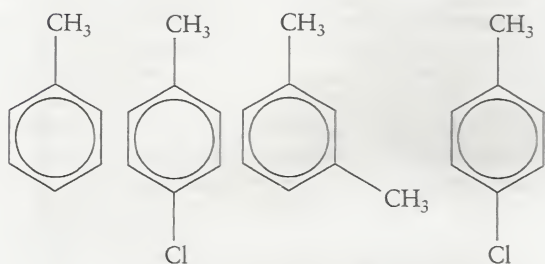
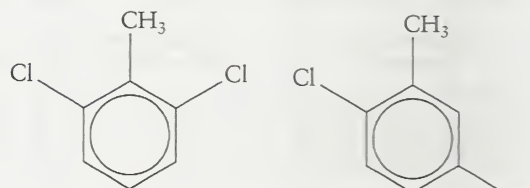
(b)

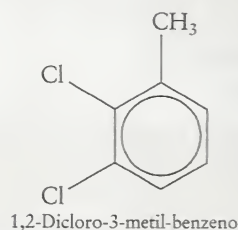
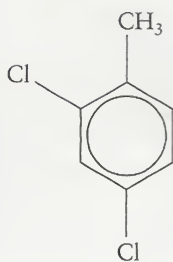
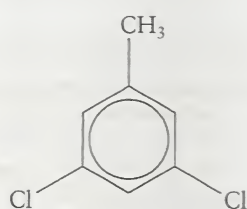
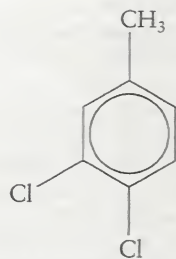
```
        H   H
    H    \ /    H
     \    C    /
H  —  C       C — H
      |       |            + NaOCH2CH3 →
H  —  C       C — H
    H     C     H
         / \
        H   H

        H   H
    H    \ /    H
     \    C    /
H  —  C       C
      |       ||           + NaBr + HOCH2CH3
H  —  C       C
    H     C     H
         / \
        H   H
```

(c) reação de eliminação

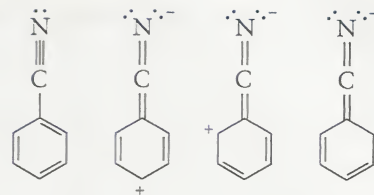
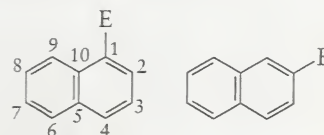
18.41 Quanto mais pesado for o halogênio, menos exotérmica será a reação. Em geral, a reatividade, bem como o perigo do uso de halogênios em reações, decresce descendo a Tabela Periódica.

18.43 (a) 1-etil-3-metil-benzeno. (b) pentametil-benzeno (1,2,3,4,5-pentametil-benzeno também está correto, mas, como só existe um pentametil-benzeno, o uso dos números não é necessário.

18.45
(a)

18.47

1,3-Dicloro-2-metil-benzeno

1,4-Dicloro-2-metil-benzeno

1,2-Dicloro-3-metil-benzeno

1,5-Dicloro-2-metil-benzeno

1,3-Dicloro-5-metil-benzeno

1,2-Dicloro-4-metil-benzeno

(b) Todas as moléculas são ligeiramente polares.

18.49

18.51 Dois compostos podem ser produzidos. A ressonância torna as posições 1,4,6 e 9 equivalentes. Ela torna equivalentes também as posições 2,3,7 e 8. As posições 5 e 10 são equivalentes, mas não têm átomos H.

18.53 Esses hidrocarbonetos são muito voláteis (todos são gases em temperatura normal) e não permaneceriam no estado líquido.

18.55 O craqueamento é o processo de quebrar os hidrocarbonetos que têm muitos átomos de carbono em unidades menores. A alquilação é o processo de combinar hidrocarbonetos menores em unidades maiores. Ambos os processos são catalisados e usados para converter hidrocarbonetos em unidades que têm de 5 a 11 átomos de carbono, próprias para o uso na gasolina.

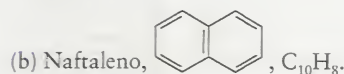
18.57 (a) quatro tipos de ligações simples σ; (b) duas ligações simples σ e uma ligação dupla com uma ligação σ e uma π; (c) uma ligação simples σ e uma ligação tripla com uma ligação σ e duas π.

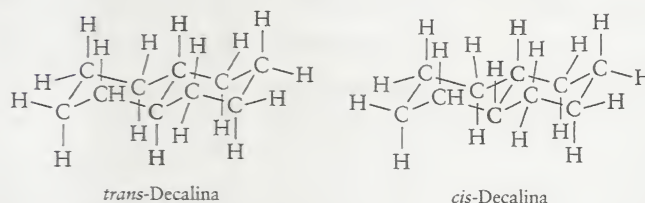
18.59 (a) substituicão, $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$; (b) adição, $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$

18.61 A água não é usada porque os reagentes apolares não se dissolvem facilmente em um solvente muito polar como esse. A água também reage com o íon etóxido.

18.63 A ligação dupla dos alquenos torna-os mais rígidos do que os alcanos. Alguns dos átomos das moléculas de alquenos tendem a permanecer em um arranjo planar mantido pela ligação π. Por isto, eles não podem enrolar-se em uma bola compacta como os alcanos. Como eles não podem se compactar como os alcanos, eles têm pontos de ebulição e de fusão mais baixos.

18.65 (a) 2-metil-1-propeno, não tem isômeros geométricos; (b) *cis*-3-metil-2-penteno, *trans*-3-metil-2-penteno; (c) 1-hexino, não tem isômeros geométricos; (d) 3-hexino, não tem isômeros geométricos; (e) 2-hexino, não tem isômeros geométricos.

18.67 (a) $C_{10}H_{18}$,

(b) Naftaleno, , $C_{10}H_8$.

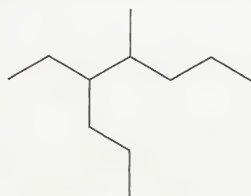
(c) Sim. As formas cis e trans (relativas à ligação C–C comum aos dois anéis de seis átomos) são possíveis.

trans-Decalina

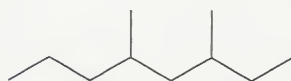
cis-Decalina

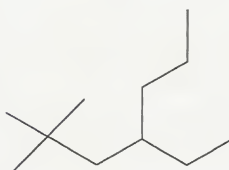
18.69 -55 kJ·mol^{-1}

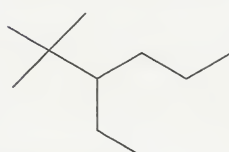
18.71 A fórmula empírica é C_4H_9. O composto é um alcano. A fórmula molecular poderia ser C_8H_8, que se enquadra na fór-

mula geral de um alcano (C_nH_{2n+2}). Ele não é um alqueno ou um alquino, porque estes tipos de molécula têm razões (mol H: mol C) menores do que 2,25.

18.73 (a)

4-Etil-5-metil-octano

(b)

3,5-Dimetil-octano

(c)

4-etil-2,2-Dimetil-heptano

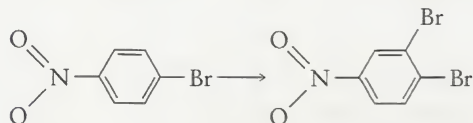
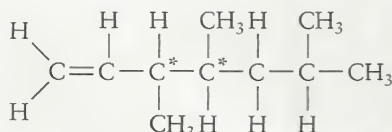
(d)

3-Etil-2,2-dimetil-hexano

18.75 A falta de reação com Br_2 no escuro indica que a molécula não é um alqueno. Portanto, a molécula tem de ser um ciclopropano.

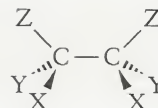
18.77 O grupo NO_2 é diretor meta e o grupo Br é diretor orto e para. Como a posição para em relação ao grupo Br já está substituída com o grupo NO_2, não poderá ocorrer bromação nessa posição. As formas de ressonância mostram que o grupo Br ativa a posição orto em relação a ele, como esperado. O grupo NO_2 desativa a posição orto em relação a ele, aumentando, em essência, a reatividade relativa da posição meta ao grupo NO_2. Essa posição é orto em relação ao grupo Br; logo, os efeitos de NO_2 e Br se reforçam. A bromação deve ocorrer como mostrado abaixo:

O₂N–C₆H₄–Br ⟶ O₂N–C₆H₃(Br)–Br

18.79 (a) e (b)

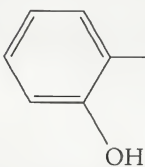
$H_2C{=}CH{-}C^*H(CH_3){-}C^*H(CH_3){-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3$

(c) não

18.81 Se a molécula contêm dois carbonos ligados a quatro substituintes diferentes arranjados de forma a que um centro seja a imagem no espelho do outro, a molécula não será opticamente ativa. Mostramos aqui um exemplo geral disso para um etano 1,2-X–1,2-Y–1,2-Z substituído. Muitos outros exemplos são possíveis. O único critério é que os quatro substituintes diferentes dos dois carbonos estejam em um arranjo que torne os carbonos centrais imagem no espelho um do outro.

(XYZ)C–C(XYZ)

18.83 Uma molécula como 1,2-dicloro-4-dietil-benzeno, $C_6H_3Cl_2(CH_2CH_3)$, 175,04 u, pode perder facilmente os átomos pesados como o cloro e grupos de átomos na forma de fragmentos metila e etila. As moléculas podem também perder átomos de hidrogênio. Na espectrometria de massas, *P* é usado para representar o íon do *íon molecular*, que é o íon formado sem a fragmentação da molécula. Os fragmentos são então representados por $P - x$, em que x corresponde ao fragmento que o íon molecular perdeu para dar a massa observada. Como o espectro de massas mede as massas de cada molécula, a massa do carbono usada deve ser 12,00 u (por definição), porque quase todas as moléculas só terão ^{12}C. A massa de H é 1,0078 u. Alguns picos representativos que podem estar presentes estão listados aqui:

Fórmula do fragmento	Relação com o íon molecular	Massa (u)
$C_6H_3{}^{35}Cl_2(CH_2CH_3)$	P	174,00
$C_6H_3{}^{35}Cl^{37}Cl(CH_2CH_3)$	P	176,00
$C_6H_3{}^{37}Cl_2(CH_2CH_3)$	P	177,99
$C_6H_3{}^{35}Cl(CH_2CH_3)$	$P - Cl$	139,03
$C_6H_3{}^{37}Cl(CH_2CH_3)$	$P - Cl$	141,03
$C_6H_3{}^{35}Cl_2(CH_2)$	$P - CH_3$	158,98
$C_6H_3{}^{35}Cl^{37}Cl(CH_2)$	$P - CH_3$	160,97
$C_6H_3{}^{37}Cl_2(CH_2)$	$P - CH_3$	162,97
$C_6H_3{}^{35}Cl_2$	$P - CH_2CH_3$	144,96
$C_6H_3{}^{35}Cl^{37}Cl$	$P - CH_2CH_3$	146,96
$C_6H_3{}^{37}Cl_2$	$P - CH_2CH_3$	148,96
$C_6H_3{}^{35}Cl$	$P - CH_2CH_3 - Cl$	109,99
$C_6H_3{}^{37}Cl$	$P - CH_2CH_3 - Cl$	111,99

etc.

18.85 A presença de um átomo de bromo produz, nos íons que contêm Br, picos satélites separados por 2 u. Qualquer fragmento que contiver Br mostrará esse "dublete", com os picos tendo intensidades próximas. Por isso, quando o espectro de massas de um composto que tem bromo ou que tomou parte em uma reação que pode incorporar Br por substituição ou adição apresenta esses dubletes, considera-se que isso é uma boa indicação da presença de bromo no composto. Os átomos Br são facilmente detectados no espectro de massas em 79 e 81 u, o que confirma sua presença. Se mais de um átomo Br estiver presente, um arranjo mais complicado de picos será observado, devido à presença dos dois isótopos. As combinações possíveis para uma molécula desconhecida com dois átomos Br são $^{79}Br^{79}Br$, $^{79}Br^{81}Br$, $^{81}Br^{79}Br$ e $^{81}Br^{81}Br$. Assim, um conjunto de três picos (as duas possibilidades $^{79}Br^{81}Br$ e $^{81}Br^{79}Br$ têm a mesma massa) será gerado e a diferença entre eles será de 2 u. O pico central, produzido pelas combinações $^{79}Br^{81}Br$ e $^{81}Br^{79}Br$ terá intensidade cerca de duas vezes a dos picos externos porque existem, estatisticamente, duas combinações contra uma que produzem essa massa. Os instrumentos modernos de espectrometria de massas têm programas de simulação estrutural que podem

calcular e registrar as diferentes variações isotópicas esperadas para qualquer composto; logo, o espectro experimental pode ser comparado facilmente com o resultado esperado.

18.87 C_8H_{10} tem um máximo de absorção em comprimentos de onda mais longos. A teoria dos orbitais moleculares prediz que em hidrocarbonetos conjugados (moléculas que contêm uma cadeia de carbonos com ligações simples e duplas alternadas), os elétrons ficam deslocalizados e estão livres para mover-se pela cadeia de carbonos. Esses elétrons podem ser descritos pelo uso do modelo da partícula em uma caixa unidimensional, desenvolvido no Capítulo 1. De acordo com esse modelo, quando o comprimento da caixa na qual os elétrons estão confinados aumenta, os estados de energia quantizados disponíveis para os elétrons se aproximam. Em conseqüência, a energia necessária para excitar um elétron do estado fundamental para o primeiro estado excitado é menor para os elétrons confinados em caixas maiores. Portanto, fótons de energia mais baixa, isto é, fótons com comprimentos de onda mais longos, são absorvidos pelo C_8H_{10} porque a molécula corresponde a uma "caixa" maior do que C_6H_8.

Capítulo 19

19.1 (a) RNH_2, R_2NH, R_3N; (b) ROH; (c) RCOOH; (d) RCHO

19.3 (a) éter; (b) cetona; (c) amina; (d) éster

19.5 (a) 2-iodo-2-buteno; (b) 2,4-dicloro-4-metil-hexano; (c) 1,1,1-triiodo-etano; (d) dicloro-metano.

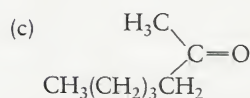
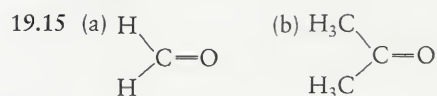
19.7 (a) [anel benzênico com OH] — $ClC_6H_4Cl(OH)$, fenol;

(b) $CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_2CH_3$, álcool secundário;
(c) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2OH$, álcool primário; (d) $CH_3C(CH_3)(OH)CH_2CH_3$, álcool terciário

19.9 (a) $CH_3CH_2OCH_3$; (b) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3$; (c) CH_3OCH_3

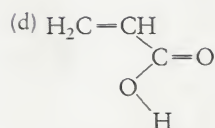
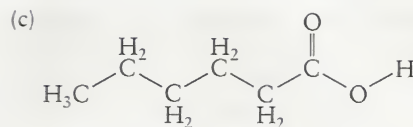
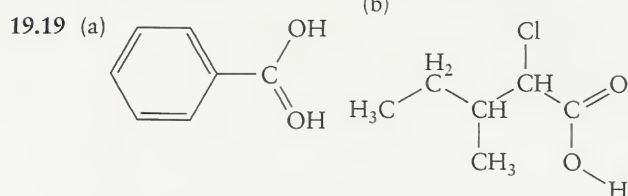
19.11 (a) butil-propil-éter; (b) fenil-metil-éter; (c) pentil-propil-éter

19.13 (a) aldeído, etanal; (b) cetona, propanona; (c) cetona, 3-pentanona

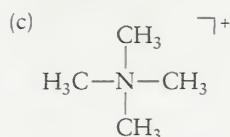
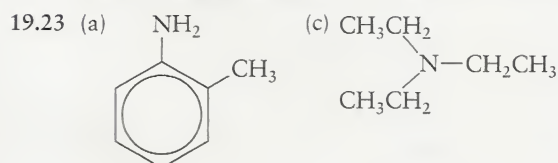
19.15 (a) $(H)(H)C{=}O$ (b) $(H_3C)(H_3C)C{=}O$
(c) $(H_3C)(CH_3(CH_2)_3CH_2)C{=}O$

19.17 (a) ácido etanóico; (b) ácido butanóico; (c) ácido 2-amino-etanóico

19.19 (a) [anel benzênico]–C(OH)(OH) (b) $H_3C{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH(Cl){-}C({=}O){-}O{-}H$

(c) $H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}O){-}O{-}H$

(d) $H_2C{=}CH{-}C({=}O){-}O{-}H$

19.21 (a) metilamina; (b) dietilamina; (c) *o*-metil-anilina, 2-metil-anilina, *o*-metil-fenilamina ou 1-amino-2-metil-benzeno.

19.23 (a) [anel benzênico com NH_2 e CH_3 em posição orto] (c) $(CH_3CH_2)_2N{-}CH_2CH_3$

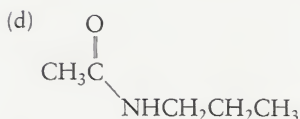
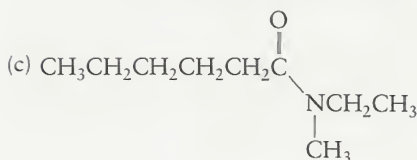
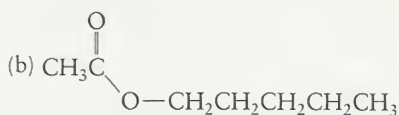
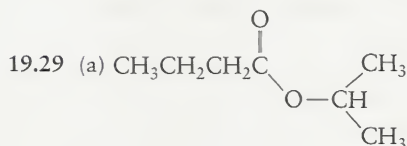
(c) $[H_3C{-}N(CH_3)_2{-}CH_3]^+$

19.25 (a) e (c)

19,27 (a) etanol; (b) 2-octanol; (c) 5-metil-1-octanol. Essas reações podem ser obtidas com um agente oxidante como o dicromato de sódio em meio ácido $Na_2Cr_2O_7$.

19.29 (a) $CH_3CH_2CH_2C({=}O){-}O{-}CH(CH_3)_2$

(b) $CH_3C({=}O){-}O{-}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

(c) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2C({=}O){-}N(CH_3)CH_2CH_3$

(d) $CH_3C({=}O){-}NHCH_2CH_2CH_3$

19.31 Os seguintes procedimentos podem ser usados: (1) Dissolva os compostos em água e use um indicador ácido-base para identificar a mudança de cor.

(2) $CH_3CH_2CHO \xrightarrow{\text{reagente de Tollens}} CH_3CH_2COOH + Ag(s)$

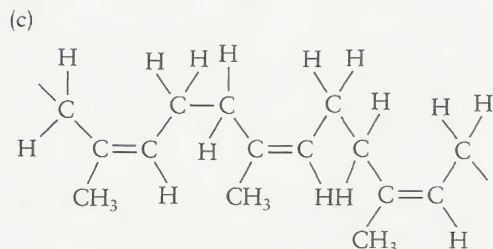
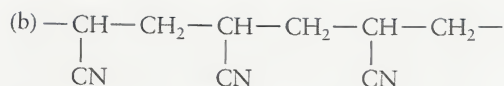
(3) $CH_3COCH_3 \xrightarrow{\text{reagente de Tollens}}$ não reage

O procedimento 1 distingue o ácido etanóico. Os procedimentos 2 e 3 distinguem o propanal da 2-propanona.

19.33 $CH_3CH_2COOH < CH_3COOH < ClCH_2COOH < Cl_3CCOOH$. Quanto maior for a eletronegatividade dos grupos ligados ao grupo carboxila, mais forte será o ácido (veja o Capítulo 10).

19.35 (a) $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-$

(b) —CH—CH$_2$—CH—CH$_2$—CH—CH$_2$— (with CN on each CH)

(c)

Versão Cis

Versão Trans

19.37 (a) $CHCl{=}CH_2$; (b) $CFCl{=}CF_2$

19.39 (a) $-OCCONH(CH_2)_4NHCOCONH(CH_2)4NH-$;
(b) $-OC-CH(CH_3)-NH-OC-CH(CH_3)-NH-$

19.41 Um polímero isotático é um polímero em que todos os substituintes estão do mesmo lado da cadeia. Um polímero sindiotático é um polímero em que os substituintes se alternam de um lado para outro da cadeia. Um polímero atático é um polímero em que os substituintes estão dispostos aleatoriamente, nos dois lados da cadeia.

19.43 Copolímero em bloco.

19.45 As características (a), (b) e (c) aumentam com o aumento da massa molar.

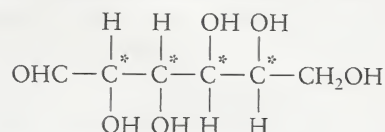
19.47 Polímeros muito lineares, sem cadeias laterais, permitem a interação máxima entre as cadeias. Quanto maior for o contato entre as cadeias, mais fortes serão as forças entre elas e maior a resistência do material.

19.49 (a) —C(=O)—NH—
(b) amida;
(c) condensação

19.51 Serina, treonina, tirosina, ácido aspártico, ácido glutâmico, lisina, arginina, histidina, asparagina e glutamina contribuem para a estrutura terciária da proteína por ligação hidrogênio. A prolina e o triptofano geralmente não contribuem por ligação hidrogênio, porque elas são encontradas normalmente nas regiões hidrofóbicas das proteínas.

19.53

19.55 (a) Os grupos funcionais são álcoois e aldeídos. (b) Os átomos de carbono quirais estão marcados com um asterisco (*):

OHC—C*H(OH)—C*H(OH)—C*H(OH)—C*H(OH)—CH$_2$OH

19.57 (a) GTACTCAAT; (b) ACTTAACGT

19.59 (a) $C_5H_5N_5O$; (b) $C_6H_{12}O_6$; (C) $C_3H_7NO_2$

19.61 (a) álcool, éter, aldeído; (b) cetona, alqueno; (c) amina, amida.

19.63 (a) éster de ácido carboxílico; (b) éter, cetona, fenol, alqueno; (c) amina aromática, amina terciária; (d) cetona, álcool, alqueno

19.65 O asterisco marca os átomos de carbono aquirais.

(a) (b)

19.67 O asterisco marca os átomos de carbono aquirais.

(a)

(b)

19.69 (a)

```
     H   H       H   H
     |   |       |   |
 H — C — C — O — C — C — H
     |   |       |   |
     H   H       H   H
```

Dietil-éter

```
     H   H   H   H
     |   |   |   |
 H — C — C — C — C — O — H
     |   |   |   |
     H   H   H   H
```

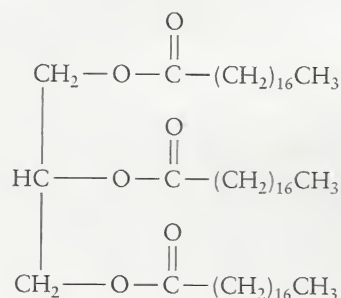
1-Butanol

(b) O 1-butanol pode ligar-se a si mesmo, mas o dietil-éter não. Logo, as moléculas de 1-butanol ficam presas umas às outras mais fortemente no líquido e o 1-butanol tem o ponto de ebulição mais alto. Os dois compostos podem formar ligações hidrogênio com a água; logo, têm solubilidades semelhantes.

19.71 (a)

```
                 O
                 ||
CH2 — O — C — (CH2)16CH3
 |
 |               O
 |               ||
HC ——— O — C — (CH2)16CH3
 |
 |               O
 |               ||
CH2 ——— O — C — (CH2)16CH3
```

(b)

HO—C_6H_4—CHO

19.73 (a) adição; (b) condensação; (c) adição; (d) adição; (e) condensação

19.75 (a) $HOCH_2CH_2OH + 2\ CH_3(CH_2)_{16}COOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2CH_2OOC(CH_2)_{16}CH_3 + 2\ H_2O$
(b) $2\ CH_3CH_2OH + HOOCCOOH \longrightarrow CH_3CH_2OOCCOOCH_2CH_3 + 2\ H_2O$
(c) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH + CH_3CH_2COOH \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O$

19.77 Polialquenos < poliésteres < poliamidas, em conseqüência do aumento das energias das interações intermoleculares entre as cadeias. Os três tipos de cadeia terão aproximadamente as mesmas forças de London se as cadeias tiverem o mesmo tamanho. Entretanto, os poliésteres também têm a contribuição de interações dipolo-dipolo para as forças intermoleculares e as poliamidas formam ligações hidrogênio muito fortes entre as cadeias.

19.79 (a) A estrutura primária é a seqüência de amino-ácidos da cadeia da proteína. A estrutura secundária é a conformação da proteína, isto é, a maneira em que a cadeia se enrosca ou se alinha, como resultado das interações entre os grupos amida. A estrutura terciária é a forma com que as diversas seções da proteína se torcem e enrolam, como resultado das interações entre as cadeias laterais dos amino-ácidos da proteína. Se a proteína é formada por diversas unidades de polipeptídeo, então o ajuste dessas unidades é chamado de estrutura quaternária. (b) A estrutura primária é mantida por ligações covalentes. A estrutura secundária é estabilizada por forças "intermoleculares" (entre cadeias, neste caso). As estruturas terciária e quaternária são mantidas por ligações sulfeto e forças intermoleculares entre as cadeias.

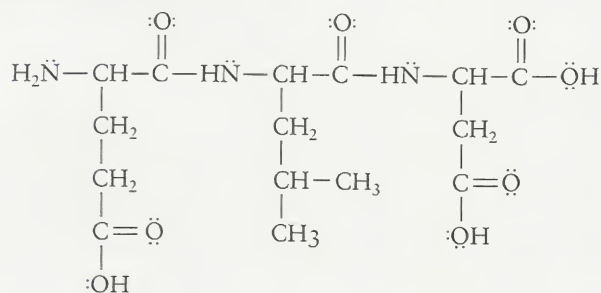
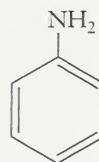
19.81 (a) $^+H_3NCH_2COOH(aq) + H_2O(l) \longrightarrow {}^+H_3NCH_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$
$^+H_3NCH_2COO^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2NCH_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$
(b) $pK_{a1} = 2{,}35$, $pK_{a2} = 9{,}78$
pH = 2, $^+H_3NCH_2COOH$
pH = 5, $^+H_3NCH_2COO^-$
pH = 12, $H_2NCH_2COO^-$

19.83 O resultado da polimerização de condensação é a perda de uma molécula pequena, freqüentemente H_2O ou HCl, quando os monômeros se combinam. Dacron é mais linear do que o polímero obtido do ácido 1,2-benzenodicarboxílico e o etilenoglicol; logo, o Dacron deve poder ser mais facilmente tranformado em um fio.

19.85

```
           :O:               :O:                :O:
            ||                ||                 ||
H2N̈ — CH — C — HN̈ — CH — C — HN̈ — CH — C — ÖH
      |               |                |
      CH2             CH2              CH2
      |               |                |
      CH2             CH — CH3         C = Ö
      |               |                |
      C = Ö           CH3              :ÖH
      |
      :ÖH
```

19.87 (a)

NH_2—C_6H_5

(b) sp^3 · (c) sp^2 · (d) Cada átomo N tem um par isolado de elétrons. (e) Sim, os átomos N ajudam a corrente a fluir, porque o orbital *p* não-hibridado de cada átomo N participa da conjugação π estendida (elétrons π deslocalizados) que permite o movimento livre dos elétrons pelo polímero.

19.89 (a) Reduzido. (b) Oxidado. O = −1 no ânion peróxido, O_2^{2-}, mas O = −2 em água. C = $+\frac{2}{3}$ no ácido ascórbico, mas C = +1 no ácido desidróxi-ascórbico.

19.91 Dois picos são observados, com intensidades totais 3:1. O pico mais intenso é atribuído aos três hidrogênios de metila e ele se divide em duas linhas de mesma intensidade. O pico menos intenso é devido ao hidrogênio do átomo de carbono da carbonila e ele se divide em quatro linhas como intensidades relativas 1:3:3:1.

19.93 Os picos do espectro podem ser atribuídos na base das intensidades e do acoplamento com outros picos. Os átomos de hidrogênio da unidade CH_3 do grupo etila terá intensidade relativa 3 e será dividido em um triplete pelos dois hidrogênios do grupo CH_2. Esse pico está em $\delta \approx 1{,}2$. O pico da unidade CH_2 terá uma intensidade relativa 2 e será dividido em um quarteto pelo grupo metila. Esse pico está em $\delta = 4{,}1$. O grupo CH_2 da função butila terá intensidade relativa 2, mas irá aparecer como um singletem porque não existem hidrogênios nos carbonos vizinhos. Esse pico

está em $\delta = 2{,}1$. Os demais grupos CH_3 são equivalentes e não se acoplam. Eles estão em $\delta = 1{,}0$. Note que o pico que está em campo mais baixo é do grupo CH_2, ligado diretamente a um átomo eletronegativo de oxigênio e que o segundo pico em campo mais baixo é o que está ligado ao grupo carbonila.

19.95 2-cloro-propano

19.97 (a) ^{13}C. (b) 1,11%. (c) Não. A probabilidade de encontrar dois núcleos ^{13}C adjacentes é muito baixa. Um núcleo ^{12}C vizinho de um núcleo ^{13}C não interage com este último, porque o núcleo ^{12}C tem spin nulo. (d) Talvez. Como a maior parte dos átomos de carbono a que os hidrogênios estão ligados é ^{12}C, a parte principal do sinal não será dividida. Os hidrogênios ligados a ^{13}C serão divididos, mas esses hidrogênios correspondem a apenas 1,1% da amostra; logo, os sinais são muito fracos.
(e) Sim. Embora a divisão dos hidrogênios por ^{13}C não possa ser observada, porque a quantidade de ^{13}C presente é pequena, a situação oposta não é verdadeira. Se um átomo ^{13}C está ligado a átomos H, a maior parte destes átomos H terá spin e os átomos ^{13}C mostrarão a estrutura fina devida à divisão pelos átomos H.

19.99 (a) Um. (b) Um. (c) Um. (d) Dois. (e) A rotação livre em torno das ligações C–C e C–Cl equalizam o ambiente; logo, os dois hidrogênios de CH_2 são equivalentes e todos os hidrogênios de CH_3 são equivalentes.

GLOSSÁRIO

absorbância (A) Medida da absorção de radiação por uma amostra: (A = log (I_0/I)

absorver Ato de passar uma substância para o interior de outra. Compare com *adsorver*

***ab initio*, método** Veja *método ab initio*

abaixamento do ponto de congelamento A diminuição do ponto de congelamento de um sistema provocada pela presença de um soluto (uma propriedade coligativa).

abundância (de um isótopo) Percentagem (em termos do número de átomos) do isótopo que ocorre em uma amostra do elemento. Veja também *abundância natural*.

abundância isotópica Veja *abundância*.

abundância natural (de um isótopo) A abundância de um isótopo em uma amostra de material de ocorrência natural.

actinídeo Membro da segunda linha do bloco *f* (de actínio a nobélio).

ação capilar A subida de líquidos em tubos finos.

aceleração Taxa de mudança da velocidade (na direção ou na magnitude).

aceleração da gravidade (*g*) Aceleração experimentada por um corpo devida ao campo gravitacional na superfície da Terra.

acidez Medida da tendência de doação de um próton.

acidez, constante Veja *constante de acidez*.

ácido Veja *ácido de Arrhenius*, *ácido de Brønsted*, *ácido de Lewis*. Usado isoladamente, "ácido" significa normalmente um ácido de Brønsted.

ácido carboxílico Composto orgânico que contém o grupo carboxila, —COOH. *Exemplos*: CH_3COOH, acetic acid; C_6H_5COOH, benzoic acid.

ácido conjugado O ácido de Brønsted que se forma quando uma base de Brønsted aceita um próton. *Exemplo*: NH_4^+ é o ácido conjugado de NH_3.

ácido de Arrhenius Composto que contém hidrogênio e libera íons hidrogênio (H^+) em água. *Exemplos*: HCl; CH_3COOH; mas não CH_4.

ácido de Brønsted Um doador de prótons (uma fonte de íons hidrogênio, H^+). *Exemplos*: HCl; CH_3COOH; HCO_3^-; NH_4^+.

ácido de Lewis Um aceitador de par de elétrons. *Exemplos*: H^+; Fe^{3+}; BF_3.

ácido graxo Um ácido carboxílico com cadeia longa de hidrocarboneto. *Exemplo*: $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, ácido esteárico.

ácido monoprótico Um ácido de Brønsted com um átomo de hidrogênio ácido. *Exemplo*: CH_3COOH.

ácido nucléico (1) O produto da condensação de nucleotídeos. (2) Uma molécula que armazena as informações genéticas de um organismo.

ácido ou base polipróticos Um ácido ou base de Brønsted que pode doar ou aceitar mais de um próton. (Um ácido poliprótico é, às vezes, chamado de ácido polibásico.) *Exemplos*: H_3PO_4, ácido triprótico; N_2H_4, base diprótica.

ácido, átomo de hidrogênio Veja *hidrogênio ácido*.

ácido, íon Veja *íon ácido*.

ácido, tampão Veja *tampão*.

ácido-base, indicador Veja *indicador*.

ácido-base, titulação Veja *titulação*.

ácidos e bases fortes Ácidos e bases que estão completamente desprotonados ou completamente protonados, respectivamente, em solução. *Exemplos*: HCl, $HClO_4$ (ácidos fortes); NaOH, $Ca(OH)_2$ (bases fortes).

ácidos e bases fracas Ácidos e bases que estão incompletamente desprotonados ou protonados, respectivamente, em solução em água nas concentrações normais. *Exemplos*: HF, CH_3COOH (ácidos fracos); NH_3, CH_3NH_2 (bases fracas).

acurácia Grau de liberdade de erro sistemático. Compare com *precisão*.

adsorver Ligar uma substância a uma superfície. A superfície *adsorve* a substância. Distingue-se de *absorver*.

adesão Ligação a uma superfície.

adiabático Sem transferência de energia na forma de calor.

aerosol Suspensão de partículas sólidas ou de gotas de líquido em um gás.

afinidade eletrônica (E_{ae}) A energia liberada quando um elétron é adicionado a um átomo ou íon monoatômico em fase gás.

agente ativo na superfície Veja *surfactante*.

agente desidratante Um reagente que remove água ou os elementos da água de um composto. Exemplo: H_2SO_4.

agente oxidante Uma espécie que remove elétrons de uma espécie que está sendo oxidada (e que se reduz no processo) em uma reação redox. *Exemplos*: O_2; O_3; MnO_4^-; Fe^{3+}.

agente redutor A espécie que fornece elétrons a uma substância que está sendo reduzida (e que se oxida) em uma reação redox. *Exemplos*: H_2; H_2S; SO_3^{2-}.

agente secante Uma substância que absorve água e mantém seca a atmosfera. *Exemplo*: óxido de fósforo(V).

água de hidratação Veja *hidratação*.

água dura Água que contém sais de cálcio e magnésio dissolvidos.

álcali Soluçao de base forte em água. *Exemplo*: NaOH em água.

alcano (1) Hidrocarboneto que não contém ligações múltiplas carbono-carbono. (2) Hidrocarboneto saturado. (3) Membro de uma série de hidrocarbonetos derivados for-

malmente do metano pela inserção repetitiva de grupos —CH_2—. Os alcanos têm a fórmula molecular C_nH_{2n+2}. *Exemplos*: CH_4, CH_3CH_3, $CH_3(CH_2)_6CH_3$.

alcano linear Alcano que não tem cadeias laterais. Todos os átomos de carbono estão em uma cadeia linear.

alcano ramificado Alcano com cadeias laterais derivadas de hidrocarbonetos.

álcool Molécula orgânica que contém um grupo —OH ligado a um átomo de carbono que não faz parte de um grupo carbonila ou um anel aromatico. Os álcoois são classificados como *primários*, *secundários* ou *terciários*, de acordo com o número de átomos de carbono ligados ao átomo C do sistema C—OH. *Exemplos*: CH_3CH_2OH (primário); $(CH_3)_2CHOH$ (secundário); $(CH_3)_3COH$ (terciário).

álcool primário Veja *álcool*.

álcool secundário Veja *álcool*.

álcool terciário Veja *álcool*.

aldeído Composto orgânico que contém um grupo —CHO. *Exemplos*: CH_3CHO, etanal (acetaldeído); C_6C_5CHO, benzaldeído.

algarismos significativos (as, em uma medida) Os dígitos da medida, até (e incluindo) o primeiro dígito incerto da notação científica. *Exemplo*: 0,0260 mL (isto é, $2{,}60 \times 10^{-2}$ mL), uma medida com três algarismos significativos (3 as).

alqueno (1) Hidrocarboneto que contém pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. (2) Membro de uma série de hidrocarbonetos derivados formalmente do eteno pela inserção repetitiva de grupos —CH_2—. Os alquenos com uma ligação dupla têm a fórmula molecular C_nH_{2n}. *Exemplos*: $CH_2{=}CH_2$; $CH_3CH{=}CH_2$; $CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$.

alquino (1) Hidrocarboneto com uma ligação tripla carbono-carbono, pelo menos. (2) Membro de uma série de hidrocarbonetos derivados formalmente do etino pela inserção repetitiva de grupos —CH_2—. Os alquinos com uma ligação tripla têm a fórmula molecular C_nH_{2n-2}. *Exemplos*: $CH{\equiv}CH$; $CH_3C{\equiv}CCH_3$.

alótropos Formas de um elemento que diferem na ligação dos átomos. *Exemplos*: O_2 e O_3, estanho branco e estanho cinzento.

ampère (A) A unidade SI de corrente elétrica. Veja também o Apêndice 1B.

amplitude A altura que assume uma função matemática acima do zero. Em um gráfico que representa uma onda, é a altura da onda acima da linha central.

ametal Uma substância que não conduz eletricidade, não é maleável nem dúctil. *Exemplos*: todos os gases; fósforo; cloreto de sódio.

amida Composto orgânico formado na reação de uma amina com um ácido carboxílico, no qual um grupo —OH foi susbtituído pelo grupo amino ou um grupo amino substituído. Uma amida contém o grupo —$CONR_2$. *Exemplo*: CH_3CONH_2, acetamida.

amina Composto derivado formalmente da amônia pela substituição de um certo número de átomos H por grupos orgânicos. O número de átomos de hidrogênio substituídos determina sua classificação como *primária*, *secundária* ou *terciária*. *Exemplos*: CH_3NH_2 (primário); $(CH_3)_2NH$ (secundário); $(CH_3)_3N$ (terciário). Veja também *íon quaternário de amônio*.

amino-ácido Ácido carboxílico que também contém um grupo amino. Os *amino-ácidos essenciais* são amino-ácidos que têm de ser ingeridos como parte da dieta humana. *Exemplo*: NH_2CH_2COOH, glicina. Veja a Tabela 19.4.

amino-ácido essencial Um amino-ácido que é um componente essencial da dieta, porque ele não pode ser sintetizado no organismo.

amostra Parte representativa de um todo.

anfiprótico Que tem a capacidade de doar e aceitar prótons. Espécies anfipróticas são muitas vezes chamadas de *anfotéricas*. *Exemplos*: H_2O; HCO_3^-.

anfotéricas Que têm a capacidade de reagir com ácidos ou bases. *Exemplos*: Al; Al_2O_3.

ângulo de ligação Em uma molécula ou parte de uma molécula com a estrutura A—B—C, o ângulo entre as ligações A—B e B—C.

antilogaritmo Se o logaritmo na base B é x, então o antilogaritmo de x é B^x. O antilogaritmo comum de x é 10^x. O antilogaritmo natural de x é e^x.

antilogaritmo comum Veja *antilogaritmo*.

antilogaritmo natural Veja *exponencial*.

antipartícula Partícula que tem a mesma massa de uma partícula subatômica, porém carga de nome oposto. *Exemplo*: pósitron, a antipartícula de um elétron.

antioxidante Substância que reage com radicais e impede a oxidação de outra substância.

análise Veja *análise química*.

análise gravimétrica Um método analítico que usa a medida das massas.

análise por combustão A determinação da composição de uma amostra pela medida das massas dos produtos da combustão.

análise química A determinação da composição química de uma amostra. Veja também *qualitativo*, *quantitativo*.

análise volumétrica Método analítico que usa a medida do volume.

analito A solução de concentração desconhecida em uma titulação. Normalmente, o analito fica em um recipiente, não na bureta.

anidrido Veja *anidrido de ácido*.

anidrido (de ácido) Composto que forma um oxoácido quando reage com água. Um anidrido formal é um composto que tem a fórmula de um ácido menos os elementos da água, mas não reage com água para produzir o ácido. *Exemplos*: SO^3, o anidrido do ácido sulfúrico; CO, o anidrido formal do ácido fórmico, HCOOH.

anidrido formal Veja *anidrido de ácido*.

anidro Que não contém água. *Exemplo*: $CuSO_4$, a forma anidra do sulfato de cobre(II). Compare com *hidrato*.

aniquilador de radicais Substância que reage com radicais e inibe uma reação em cadeia.

anisotrópico Que depende da orientação.

ânion Íon com carga negativa. *Exemplos*: F^-; SO_4^{2-}.

anodo Eletrodo em que ocorre a oxidação.

anodo de sacrifício Veja *proteção catódica*.

aproximação do estado estacionário A hipótese de que a velocidade de formação líquida dos intermediários de reação é zero.

aquecimento O ato de transferência de energia na forma de calor.

aquiral, molécula aquiral Que não é quiral. Superponível a sua imagem no espelho. Veja também *quiral*.

arranjo de elétrons (modelo VSEPR) A geometria tridimensional do arranjo de ligações e pares isolados em torno de um átomo central de uma molécula ou íon.

areno Hidrocarboneto aromático.

atmosfera (1) Camada de gases que circundam um planeta (especificamente a camada de ar do planeta Terra). (2) Unidade de pressão (1 atm = $1{,}01325 \times 10^5$ Pa).

atividade (1) Em termodinâmica, a_J, a concentração ou pressão de uma espécie J expressa em termos da pressão parcial ou concentração das espécies em relação a seu valor-padrão; (2) em radioatividade, o número de desintegrações nucleares por segundo.

atividade óptica A capacidade de uma substância de rodar o plano da luz polarizada que a atravessa.

átomo (1) A menor partícula de um elemento que tem as propriedades químicas desse elemento. (2) Uma espécie eletricamente neutra formada por um núcleo e seus elétrons.

átomo de muitos elétrons Um átomo com mais de um elétron.

átomo nuclear A estrutura do átomo proposta por Rutherford: um núcleo central, pequeno, muito denso, com carga positiva, rodeado por elétrons.

atração de Coulomb A atração entre cargas elétricas de nomes opostos.

autoprotólise Reação em que um próton é transferido entre duas moléculas da mesma substância. Os produtos são o ácido conjugado e a base conjugada da substância. *Exemplo*: $2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$.

autoionização Veja *autoprotólise*.

azeótropo Mistura de líquidos que ferve sem mudança de composição. Um azeótropo de *ponto de ebulição mínimo* (um azeótropo de mínima) tem o ponto de ebulição inferior ao dos componentes. Um azeótropo de ponto de ebulição máximo (um azeótropo de máxima) tem o *ponto de ebulição superior* ao dos componentes.

azeótropo de máxima Veja *azeótropo*.

azeótropo de máxima Veja *azeótropo*.

azeótropo de mínima Veja *azeótropo*.

balanço de carga A exigência de que, como uma solução é neutra, a concentração de cargas positivas devidas aos cátions tem de ser igual à concentração de cargas negativas devidas aos ânions.

balanço material A exigência de que a soma das concentrações de todas as formas do soluto em uma solução seja igual à concentração inicial do soluto. *Exemplo*: A soma das concentrações de HCN e CN^-em uma solução de HCN em água é igual à concentração inicial de HCN.

balão volumétrico Balão calibrado que contém um volume especificado.

barômetro Instrumento para a medida da pressão atmosférica.

base Veja *base de Arrhenius*, *base de Brønsted*, *base de Lewis*. Usada sozinha, "base" normalmente significa base de Brønsted.

base conjugada A base de Brønsted formada quando um ácido de Brønsted doa um próton. *Exemplo*: NH_3 é a base conjugada de NH_4^+.

base de Arrhenius Composto que produz íons hidróxido (OH^-) em água. *Exemplos*: NaOH; NH_3, mas não Na, porque não é um composto.

base de Brønsted Um aceitador de prótons (uma espécie à qual íons hidrogênio, H^+, podem se ligar). *Exemplos*: OH^-; Cl^-; $CH_3CO_2^-$; HCO_3^-; NH_3.

base de Lewis Um doador de par de elétrons. *Exemplos*: OH^-; H_2O; NH_3.

bateria (pilha) Coleção de células galvânicas colocadas em série. A voltagem que a bateria produz é a soma das voltagens de cada célula.

banda de condução A banda de níveis de energia incompletamente ocupada de um sólido.

banda de estabilidade Região de um gráfico do número de massa contra o número atômico que corresponde à existência de núcleos estáveis.

banda de valência Na teoria dos sólidos, uma banda de níveis de energia completamente ocupada por elétrons.

barreira de ativação A barreira de energia potencial entre os reagentes e os produtos. A altura da barreira é a energia de ativação da reação.

bar Unidade de pressão: 1 bar = 10^5 Pa.

becquerel (Bq) A unidade SI de radioatividade (uma desintegração por segundo).

binário Dois componentes, como em *mistura binária* e *composto binário* (*iônico* ou *molecular*). *Exemplos*: acetona e água (uma mistura binária); HCl, $CaCl_2$, C_6H_6 (compostos binários; $CaCl_2$ é iônico, HCl e C_6H_6 são moleculares).

biologia molecular O estudo das funções de organismos vivos em termos de sua composição molecular.

biomassa O material orgânico do planeta produzido anualmente por fotossíntese.

bioquímica O estudo de substâncias, processos e reações biologicamente importantes.

bioenergética A produção e utilização da energia nas células vivas.

birradical Uma espécie com dois elétrons desemparelhados. *Exemplo*: $\cdot CH_2CH_2CH_2\cdot$.

blindagem Repulsão experimentada por um elétron em um átomo. Ela tem origem nos outros elétrons presentes e se opõe à atração exercida pelo núcleo.

bloco (bloco *s*, bloco *p*, bloco *d*, bloco *f*) Região da tabela periódica que contém elementos para os quais, de acordo com o princípio da construção, a subcamada correspondente está sendo preenchida.

buraco octaédrico Uma cavidade em uma rede cristalina (geralmente em empacotamento compacto) formada por seis esferas colocadas nos vértices de um octaedro regular.

buraco tetraédrico Cavidade em uma estrutura cristalina (geralmente de empacotamento compacto) formada por uma esfera no espaço entre três outras.

bureta Um tubo cilíndrico graduado de diâmetro pequeno dotado de uma torneira, usado para medir o volume de líquido transferido para outro recipiente.

cadeia lateral Substituinte hidrocarboneto em uma cadeia de um hidrocarboneto maior.

calibração Interpretação de uma observação por comparação com informações conhecidas.

calorimetria Uso de um calorímetro para medir as propriedades termoquímicas das reações.

calorímetro Aparelho usado para determinar o calor liberado ou absorvido em um processo pela medida da variação de temperatura.

caloria (cal) Uma unidade de energia. A unidade é agora definida em termos do joule, por 1 cal = 4,184 J, exatamente. A Caloria das dietas corresponde a 1 kcal.

caloria nutricional (Cal) Uma unidade usada em ciência dos alimentos para medir o valor calórico do alimento. A caloria nutricional = 1 quilocaloria.

calor (q) A energia transferida em conseqüência de uma diferença de temperatura entre um sistema e sua vizinhança.

camada Todos os orbitais de um determinado número quântico principal. *Exemplo*: o orbital 2s e os três orbitais 2p da camada com $n = 2$.

camada de valência A camada mais externa de um átomo. *Exemplo*: a camada $n = 2$ dos átomos do Período 2.

camada de valência estendida Uma camada de valência que contém mais de oito elétrons. Também chamada de *octeto expandido*. *Exemplos*: as camadas de valência de P e S em PCl_5 e SF_6.

camada fechada (ou subcamada) Camada (ou subcamada) que contém o número máximo de elétrons permitido pelo princípio da exclusão. *Exemplo*: o caroço semelhante ao neônio $1s^22s^22p^6$

capacidade calorífica (C) A razão entre o calor fornecido e o aumento de temperatura produzido. A *capacidade calorífica sob pressão constante*, C_P, e a *capacidade calorífica em volume constante*, C_V, são normalmente diferentes. Veja também *capacidade calorífica molar*; *capacidade calorífica específica*.

capacidade calorífica específica A capacidade calorífica de uma amostra dividida por sua massa.

capacidade calorífica molar (C_m) A capacidade calorífica por mol de substância.

capacidade de tamponamento A indicação da quantidade de ácido ou base que pode ser adicionada ao sistema antes de um tampão perder sua capacidade de resitência às variações de pH.

caráter iônico A importância da contribuição de estruturas iônicas para a ressonância de uma molécula ou íon.

característica (de um logaritmo) O número que precede a vírgula decimal.

caroço As camadas internas fechadas de um átomo.

catalisador Substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumida. Um catalisador é *homogêneo* se ele está na mesma fase dos reagentes e é *heterogêneo* se está em uma fase diferente da dos reagentes. *Exemplos*: homogêneo, $Br^-(aq)$ na decomposição de $H_2O_2(aq)$; heterogêneo, Pt no processo de Ostwald.

catalisador de Ziegler-Natta Um catalisador estereoespecífico de reações de polimerização, que consiste de tetracloreto de titânio e trietil-alumínio.

catalisador homogêneo Veja *catalisador*.

catalisador homogêneo Veja *catalisador*.

catástrofe do ultravioleta A predição clássica de que qualquer corpo negro a qualquer temperatura deve emitir radiação ultravioleta intensa.

cátion Íon com carga positiva. *Exemplos*: Na^+; NH_4^+; Al^{3+}.

catodo O eletrodo em que ocorre a redução.

cálculo diferencial A parte da matemática que trata das inclinações de curvas e das quantidades infinitesimais. Veja tambémo Apêndice 1F.

cálculo integral Parte da matemática que trata das combinações de quantidades infinitesimais e as áreas sob as curvas. Veja também o Apêndice 1F.

campo Influência que se estende sobre uma região do espaço. *Exemplos*: um *campo elétrico*, de uma carga; um *campo magnético*, de um ímã ou uma carga em movimento.

campo cristalino A influência eletrostática dos ligantes (modelados como cargas pontuais negativas) sobre o íon central de um complexo. A *teoria do campo cristalino* é uma racionalização das propriedades ópticas, magnéticas e termodinâmicas dos complexos em termos do campo cristalino de seus ligantes.

campo elétrico Região de influência que afeta partículas carregadas.

campo eletromagnético A região de influência gerada pela aceleração de partículas carregadas.

campo magnético Região de influência que afeta o movimento de partículas carregadas.

candela (cd) A unidade SI de intensidade luminosa. Veja também o Apêndice 1B.

captura de elétron A captura, por um núcleo, de um dos elétrons s de seu próprio átomo.

carbeto Composto binário de um metal ou metalóide e carbono: os carbetos podem ser *salinos* (semelhantes a um sal), *covalentes*, ou *intersticiais*. *Exemplos*: CaC_2 (salino); SiC (covalente); WC (intersticial).

carbeto covalente Veja *carbeto*.

carbeto intersticial Veja *carbeto*.

carbeto salino Veja *carbeto*.

carbocátion Íon orgânico com carga positiva. *Exemplo*: $C(CH_3)_3^+$. Veja também *íon carbênio*.

carboidrato Composto de fórmula geral $C_m(H_2O)_n$, embora pequenos desvios dessa fórmula geral sejam frequentemente encontrados. *Exemplos*: $C_6H_{12}O_6$, glicose; $C_{12}H_{22}O_{11}$, sacarose.

carga Medida da energia com a qual uma partícula pode interagir eletrostaticamente com outra partícula.

carga formal (1) A carga elétrica de um átomo em uma molécula que lhe é atribuída, considerando que a ligação é covalente apolar. (2) Carga formal (CF) = número de elétrons de valência do átomo livre – (número de elétrons em pares isolados + $\frac{1}{2}$ × número de elétrons partilhados).

carga nulear efetiva (Z_{ef}) A carga nuclear observada depois de levar em conta a blindagem provocada pelos outros elétrons do átomo.

carga parcial Uma carga proveniente de pequenas variações da distribuição de elétrons. Uma carga parcial pode ser *positiva* (δ+) ou *negativa* (δ–).

célula (pilha) alcalina Célula (pilha) seca em que o eletrólito contém hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.

célula (pilha) seca Uma célula (pilha) galvânica em que o eletrólito é uma pasta úmida. As pilhas secas comerciais tem um catodo de grafita e um anodo de zinco.

célula (pilha) voltaica Veja *célula eletroquímica.*

célula a combustível Célula eletroquímica primária à qual os reagentes são fornecidos continuamente a partir de uma fonte externa, enquanto a pilha está em uso.

célula de chumbo-ácido Célula secundária em que os eletrodos são feitos de chumbo e o eletrólito é ácido sulfúrico diluído.

célula de concentração Célula galvânica em que os eletrodos têm a mesma composição, mas estão em concentrações diferentes.

célula de níquel-cádmio (célula nicad) Uma célula recarregável em que a reação é a redução do níquel(III) e a oxidação do cádmio.

célula eletrolítica Veja *célula eletroquímica.*

célula eletroquímica Sistema formado por dois eletrodos em contato com um eletrólito. Uma *pilha galvânica* (*pilha voltaica*) é um conjunto de células eletroquímicas usada para a produção de eletricidade. Uma célula eletrolítica é uma célula eletroquímica em que a corrente elétrica é usada para produzir uma mudança química.

célula galvânica Veja *célula eletroquímica.*

célula primária Uma *pilha (célula) galvânica* que produz eletricidade a partir de produtos químicos colocados em seu interior e selados no momento da fabricação.

célula secundária Uma *pilha* (*célula*) *galvânica* que deve ser carregada (ou recarregada) com o auxílio de corrente externa antes de poder ser usada.

célula unitária A menor unidade que ao ser alinhada repetidamente, sem falhas, pode reproduzir um cristal inteiro.

cerâmica (1) Sólido obtido pela ação do calor sobre as argilas. (2) Sólido inorgânico não-cristalino que contém, usualmente, óxidos, boretos e carbetos.

cetona Composto orgânico que contém um grupo carbonila entre dois átomos de carbono, na forma R—CO—R'. Exemplo: $CH_3—CO—CH_2CH_3$, butanona.

chalcogênios Oxigênio, enxofre, selênio e telúrio, do Grupo 16/VI da Tabela Periódica.

ciclo (1) Na termodinâmica, uma seqüência de mudanças que começa e termina no mesmo estado. (2) Na espectroscopia, uma inversão completa da direção do campo eletromagnético e seu retorno à direção original.

ciclo de Born-Haber Série fechada de reações usada para expressar a entalpia de formação de um sólido iônico em termos de contribuições que incluem a entalpia de rede.

ciclo do carbono A seqüência de processos físicos e reações químicas que descreve a circulação dos átomos de carbono pelo meio ambiente.

ciclo-alcano Hidrocarboneto alifático saturado no qual os átomos de carbono formam um anel. *Exemplo*: C_6H_{12}, ciclo-hexano.

cimento Sólido obtido pela ação de calor sobre silicatos e aluminossilicatos com adição de gesso e cal.

cinética química O estudo das velocidades das reações químicas e das etapas pelas quais elas ocorrem.

ciência O conjunto sistematizado, coletado e organizado do conhecimento baseado no experimento, na observação e cuidadosa análise racional.

ciência dos materiais O estudo das estruturas químicas, composições e propriedades dos materiais.

clatrato Estrutura na qual uma molécula de uma substância permanece em uma gaiola feita de moléculas de outra substância, tipicamente água. *Exemplo*: SO_2 em água.

colóide (ou suspensão coloidal) Uma dispersão de pequenas partículas com diâmetros entre 1 nm e 1 μm em um gás, líquido ou sólido. *Exemplo*: leite.

conectividade (dos átomos em uma molécula) O arranjo de ligação dos átomos de uma molécula.

copolímero Polímero formado pela mistura de monômeros diferentes. Nos *copolímeros aleatórios*, a seqüência de monômeros não tem ordem particular; nos *copolímeros alternados*, dois monômeros se alternam; nos *copolímeros em bloco*, regiões formadas por um dos polímeros se alternam com regiões formadas pelo outro; nos *polímeros graftizados*, cadeias formadas por um monômero estão ligadas a uma cadeia principal formada pelo outro monômero.

copolímero aleatório Veja *copolímero.*

copolímero com alternação Veja *copolímero.*

copolímero em bloco Veja *copolímero.*

copolímero graftizado Veja *copolímero.*

covalência variável Capacidade de um elemento de formar um número variável de ligações covalentes. *Exemplo*: S em SO_2 e SO_3.

coagulação A formação de agregados de partículas coloidais.

coeficiente de absorção molar A constante de proporcionalidade entre a absorbância de uma amostra e o produto de sua concentração molar pelo passo óptico. Veja também *lei de Beer* (*lei de Lambert-Beer*).

coeficiente de atividade (γ_J) O fator de proporcionalidade entre a atividade de uma espécie e sua concentração molar ou pressão parcial (dividida pelo valor padrão). *Exemplo*: para um soluto J, $a_J = \gamma_J[J]/c°$).

coeficientes estequiométricos Os números que multiplicam as fórmulas nas equações químicas. Exemplos: 1, 1, e 2 em $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\ HBr$.

coesão O ato ou estado em que as partículas de uma substância aderem umas às outras.

combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) Um orbital molecular formado pela superposição de orbitais atômicos.

combustão Reação em que um elemento ou composto queima em oxigênio. *Exemplo*: $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$.

combustíveis fósseis Os resíduos parcialmente decompostos da vida vegetal e marinha (principalmente carvão, óleo e gás natural).

complementaridade A impossibilidade de saber a posição de uma partícula com uma grande precisão arbitrária, se o momento linear é conhecido com precisão.

complexo (1) A combinação de um ácido de Lewis e uma base de Lewis em ligação covalente coordenada. (2) Espécie formada por vários ligantes (as bases de Lewis), que têm existência independente, em ligação com um único átomo ou íon central de metal (o ácido de Lewis). *Exemplos*: (1) $H_3N—BF_3$; (2) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; $[PtCl_4]^-$.

complexo ativado Combinação instável de moléculas dos reagentes que pode prosseguir para formar produtos ou se separar para formar novamente os reagentes.

complexo de spin alto Um complexo d^n com o número máximo de elétrons com spins desemparelhados.

complexo de spin baixo Um complexo d^n com o número mínimo de elétrons com os spins desemparelhados.

complexo octaédrico Um complexo em que seis ligantes estão nos vértices de um octaedro regular, com um átomo de metal no centro. *Exemplo*: $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

complexo quadrado planar Complexo no qual quatro ligantes estão nos vértices de um quadrado com o átomo de metal no centro.

complexo tetraédrico Complexo em que quatro ligantes ficam nos vértices de um tetraedro regular com um átomo de metal no centro. *Exemplo*: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

composição em percentagem de massa A massa de uma substância existente em uma amostra expressa na forma de uma percentagem da massa total da amostra.

composição percentual Veja *composição percentual de massa*; *composição percentual de volume*.

composição percentual de volume O volume de uma substância em uma mistura, expressa na forma de uma percentagem do volume total.

comportamento de Arrhenius Uma reação mostra comportamento de Arrhenius se um gráfico de ln k contra $1/T$ for uma linha reta. Veja *equação de Arrhenius*.

composto (1) Combinação específica de elementos que podem ser separados por técnicas químicas, mas não por técnicas físicas. (2) Substância formada por átomos de dois ou mais elementos em uma razão definida e imutável.

composto deficiente de elétrons Composto com menos elétrons do que o necessário para que ele tenha uma estrutura de Lewis válida. *Exemplo*: B_2H_6.

composto de coordenação Complexo neutro ou um composto iônico no qual pelo menos um dos íons é um complexo. *Exemplos*: $Ni(CO)_4$; $K_3[Fe(CN)_6]$.

composto hipervalente Composto que contém um átomo com mais átomos ligados do que o permitido pela regra do octeto. *Exemplo*: SF_6.

composto intersticial Composto em que um certo tipo de átomos ocupa os buracos da rede de outros átomos. *Exemplo*: um carbeto intersticial.

composto inorgânico Um composto que não é orgânico. Veja também *composto orgânico*.

composto iônico Composto formado por íons. *Exemplos*: NaCl; KNO_3.

composto molecular Um composto formado por moléculas. *Exemplos*: água; hexafluoreto de enxofre; ácido benzóico.

composto orgânico Um composto que contém o elemento carbono e usualmente hidrogênio. (Os carbonatos são normalmente excluídos.)

composto organometálico Um composto que contém uma ligação carbono-metal. *Exemplo*: $Ni(CO)_4$ (complexos de CN^- são normalmente excluídos.)

composto policíclico Composto aromático em que dois ou mais anéis de benzeno compartilham dois átomos de carbono vizinhos. *Exemplo*: naftaleno.

composto termodinamicamente estável (1) Um composto que não tem tendência termodinâmica a se decompor em seus elementos. (2) Um composto com energia livre de formação negativa.

composto termodinamicamente instável (1) Um composto que tem tendência termodinâmica a se decompor em seus elementos. (2) Um composto com energia livre de formação positiva.

compressibilidade Capacidade de ser confinado em um volume menor.

comprimento de onda (λ) A distância máximo a máximo de uma onda.

comprimir Reduzir o volume de uma amostra.

concentração A quantidade de substância em um determinado volume. Veja também *concentração molar*.

concentração em massa A massa de soluto por litro de solução.

concentração inicial (de um ácido ou base fracos) A concentração no momento da preparação, como se não ocorresse desprotonação ou protonação.

concentração molar ([J]) A quantidade (em mols) de soluto por litro de solução.

condensação Formação de uma fase líquido ou sólido a partir da fase gás de uma substância.

condição de freqüência de Bohr Relação entre a mudança de energia de um átomo ou molécula e a freqüência da radiação emitida ou absorvida: $\Delta E = h\nu$.

condição de pré-equilíbrio Pré-equilíbrio que se estabelece (ou é presumido) quando um intermediário se forma em uma reação de equilíbrio rápido antes de uma etapa lenta em um mecanismo de reação.

condições padrão de temperatura e pressão (CNTP) 25°C (298,15 K) e 1 bar.

condução elétrica A condução de carga elétrica através da matéria. Veja também *condutor elétrico*; *condução iônica*.

condução iônica A condução elétrica em que a carga é transportada por íons. Veja também *condução elétrica*; *condutor eletrônico*.

condutor eletrônico Substância que conduz eletricidade pelo movimento de elétrons.

condutor metálico Um condutor de elétrons cuja resistência aumenta quando a temperatura sobe.

configuração Veja *configuração eletrônica*.

configuração eletrônica A ocupação de orbitais de um átomo ou molécula. *Exemplo*: N, $1s^22s^22p^3$.

conformações Formas moleculares que podem se interconverter pela rotação de ligações, sem quebra ou formação de ligações.

congêneres Elementos que estão no mesmo grupo da Tabela Periódica.

contador de cintilações Instrumento usado para detectar e medir a radioatividade que utiliza o fato de que algumas substâncias cintilam quando expostos à radiação.

contador Geiger Instrumento usado para detectar e medir a radioatividade que funciona na base da ionização caudada pela radiação incidente.

contração de lantanídeo A redução do raio atômico dos elementos que seguem os lantanídeos abaixo do valor esperado por extrapolação da tendência de cima para baixo de um grupo (que é conseqüência da pouca capacidade de blindagem dos elétrons *f*).

convecção O movimento de regiões do corpo de um fluido, freqüentemente como resultado de diferenças de densidade em razão de diferenças de temperatura.

constante de acidez (K_a) Constante de equilíbrio da transferência de próton para a água. Para um ácido HA, $K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$, no equilíbrio.

constante de autoprotólise A constante de equilíbrio da reação de autoprotólise. *Exemplo*: para a água, K_w, com $K_w = [H_3O^+][OH^-]$.

constante de autoprotólise da água (K_w) A constante de equilíbrio da autoprotólise (autoionização) da água, $2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$.

constante de Avogadro O número de objetos por mol de objetos ($N_A = 6{,}022\ 14 \times 10^{23}\ mol^{-1}$). O *número de Avogadro* é o número de objetos *no* mol de objetos (isto é, o número sem dimensões $6{,}022\ 14 \times 10^{23}$).

constante de basicidade (K_b) Constante de equilíbrio para a transferência de próton da água para uma base. Para a base B, $K_b = [BH^+][OH^-]/[B]$.

constante de Boltzmann (k) O valor de R/N_A, em que R é a constante dos gases e N_A a constante de Avogadro; $k = 1{,}380\ 66 \times 10^{-23}\ J{\cdot}K^{-1}$.

constante de decaimento (k) A constante de velocidade do decaimento radioativo.

constante de dissociação Veja *constante de acidez.*

constante de equilíbrio (K) Expressão característica da composição da mistura de reação no equilíbrio, cuja forma é regida pela lei da ação das massas. *Exemplo*: $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$, $K = (P_{NH_3})^2/P_{N_2}(P_{H_2})^3$.

constante de estabilidade Veja *constante de formação.*

constante de Faraday (F) A magnitude da carga por mol de elétrons; $F = N_Ae = 96{,}485\ kC{\cdot}mol^{-1}$.

constante de formação (K_f) A constante de equilíbrio de formação de um complexo. A *constante de formação total* é o produto das constantes de formação das várias etapas. O inverso da constante de formação ($1/K_f$) é chamado de *constante de estabilidade.*

constante de formação total Veja *constante de formação.*

constante de Henry A constante k_H que aparece na lei de Henry.

constante de ionização Veja *constante de acidez.*

constante de ionização (dissociação) do ácido (K_a). Veja *constante de acidez.*

constante de ionização da base Veja *constante de basicidade.*

constante de Madelung (A) Um número que aparece na expressão da energia da rede e depende do tipo da rede cristalina. *Exemplo*: $A = 1{,}748$ para a estrutura tipo sal-gema.

constante de Michaelis (K_M) Constante da lei de velocidade do *mecanismo de Michaelis-Menten.*

constante de Planck (h) Constante fundamental da natureza cujo valor é $6{,}626\ 08 \times 10^{-34}\ J{\cdot}s$.

constante de Rydberg (R) A constante da fórmula das freqüências das linhas do espectro do átomo de hidrogênio; $R = 3{,}289\ 84 \times 10^{15} Hz$.

constante de solubilidade Veja *produto de solubilidade.*

constante de velocidade (k) A constante de proporcionalidade de uma lei de velocidade.

constante do ponto de congelamento (k_f) A constante de proporcionalidade entre o abaixamento do ponto de congelamento e a molalidade do soluto.

constante do ponto de ebulição (k_{eb}) A constante de proporcionalidade entre a elevação do ponto de ebulição e a molalidade de um soluto.

constante dos gases (R) A constante que aparece na lei do gás ideal. Consulte a capa posterior interna deste livro para encontrar valores.

coordenação Uso de um par isolado para formar uma ligação covalente coordenada. Exemplos: $F_3B + {:}NH_3 \rightarrow F_3B{-}NH_3$; $Ni + 4\ CO \rightarrow Ni(CO)_4$.

coordenação-(6,6) Estrutura cristalina em que cada cátion está cercado por seis ânions e cada ânion por seis cátions.

coordenadas esféricas polares Coordenadas de um ponto expressas em termos do raio r, da colatitude θ e do azimute ϕ.

corpo da matéria Matéria composta por um número muito grande de átomos. Veja *propriedade do corpo.*

corpo negro Objeto que absorve e emite todas as freqüências de radiação, sem distinção.

corrente elétrica Veja *corrente.*

corrente(I) A velocidade de fornecimento de carga. A corrente é medida em *ampères* (A), com $1\ A = 1 C{\cdot}s^{-1}$.

corrosão A reação indesejada de um material que leva à dissolução ou consumo do material. *Exemplo*: a oxidação indesejada de um metal.

corrosivo (1) Reagente que pode causar corrosão. (2) Reagente que tem alta reatividade, como a de um agente oxidante forte ou um ácido ou base concentrados.

cor complementar A cor na qual a luz branca se transforma quando uma das cores constituintes é retirada.

craqueamento O processo de conversão de frações do petróleo em moléculas menores com mais ligações duplas. *Exemplo*: $CH_3(CH_2)_6CH_3 \rightarrow CH_3(CH_2)_3CH_3 + CH_3CH{=}CH_2$.

criogenia O estudo da matéria em temperaturas muito baixas.

crioscopia A medida da massa molar com o uso do abaixamento do ponto de congelamento.

cristalização O processo pelo qual um soluto sai de uma solução na forma de cristais.

cristal líquido Uma substância que flui como um líquido, mas é formada por moléculas que estão em um arranjo moderadamente ordenado. Os cristais líquidos podem ser *nemáticos*, *esméticos* ou *colestéricos*, dependendo do arranjo das moléculas.

cristal líquido liotrópico Cristal líquido formado pela ação de um solvente sobre um soluto.

cristal líquido termotrópico Um cristal líquido preparado por fusão da fase sólida.

cromatografia Técnica de separação que depende da capacidade de fases diferentes em adsorver substâncias em diferentes graus.

cromatografia líquido-gás Uma versão da cromatografia na qual um gás transporta a amostra sobre uma fase líquida estacionária.

cromatograma O registro do sinal de um detetor (ou o registro em papel da impressora) obtido na análise cromatográfica de uma mistura.

curie (Ci) Unidade de atividade (para radioatividade).

curva de aquecimento Gráfico da variação da temperatura de uma amostra que é aquecida em velocidade constante.

curva de pH Um gráfico do pH de uma mistura de reação contra o volume do titulante adicionado em uma titulação ácido-base.

curva de resfriamento O gráfico da variação da temperatura de uma amostra no tempo com perda de energia em velocidade constante.

dados Informações fornecidas ou obtidas em experimentos.

datação isotópica Determinação da idade de objetos pela medida da atividade de um isótopo radioativo que ele contém, particularmente ^{14}C.

datação radioativa *Datação isotópica* baseada especificamente no uso do carbono-14.

decaimento alfa (α) Decaimento nuclear devido à emissão de uma partícula α.

decaimento beta (β) Decaimento nuclear devido à emissão de partículas β.

decaimento exponencial A variação com o tempo na forma $e^{-}kt$. *Exemplo*: $[A] = [A]_0e^{-kt}$.

decaimento nuclear A quebra parcial espontânea de um núcleo (inclusive sua fissão). O decaimento nuclear é também conhecido como *desintegração nuclear*. *Exemplo*: $^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}\alpha$.

decantar Retirar, por derramamento, um líquido que está acima de outro líquido mais denso ou de um sólido.

decomposição Reação na qual uma substância se decompõe em substâncias mais simples; a *decomposição térmica* é a decomposição provocada pelo calor. *Exemplo*: $CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$.

decomposição térmica Veja *decomposição*.

definição de Brønsted-Lowry Definição de ácidos e bases em termos da facilidade que as moléculas e íons têm de participar da transferência de um próton.

degenerados Que têm a mesma energia. *Exemplo*: orbitais atômicos da mesma subcamada.

deposição A condensação de um vapor diretamente a sólido. A deposição é o inverso da *sublimação*.

desidrogenação A remoção de um átomo de cada um de dois átomos de carbono vizinhos que leva à formação de uma ligação múltipla carbono-carbono.

desordem de posição Existência de regiões desordenadas das moléculas. Uma contribuição para a entropia.

debye (D) Unidade usada para os momentos de dipolo elétricos: $1\ D = 3{,}336 \times 10^{-30}\ C{\cdot}m$.

delta (Δ, em uma equação química) Símbolo que significa que a reação ocorre em temperaturas elevadas.

delta X (ΔX) A diferença entre o valor final e o valor inicial de uma propriedade, $\Delta X = X_{final} - X_{inicial}$. *Exemplos*: ΔT; ΔE.

densidade (d) A massa de uma amostra de substância dividida por seu volume: $d = m/V$.

densidade de entalpia (de um combustível) A entalpia de combustão por litro (sem o sinal negativo).

densidade de probabilidade (de uma partícula) Uma função que, quando multiplicada pelo volume da região considerada, dá a probabilidade de que a partícula seja encontrada naquela região do espaço. Veja também *interpretação de Born*.

deslocalizado Espalhamento por uma região. Em particular, os *elétrons deslocalizados* são elétrons que se espalham por vários átomos de uma molécula.

deslocamento livre médio A distância média que uma molécula viaja entre colisões.

desnaturação A perda de estrutura de uma macromolécula, como uma proteína, por exemplo.

desproporcionação Reação redox em que um elemento é simultaneamente oxidado e reduzido. *Exemplo*: $2\ Cu^{+}(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$.

desprotonação Perda de um próton de um ácido de Brønsted. *Exemplo*: $NH_4^{+}(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^{+}(aq) + NH_3(aq)$

destilação A separação dos componentes de uma mistura pelo uso de suas diferentes volatilidades.

destilação fracionada Separação dos componentes de uma mistura líquida por destilação repetida, com o aproveitamento das diferenças de volatilidade.

destilado Líquido obtido por destilação.

desvio negativo (da lei de Raoult) A tendência de uma solução não-ideal de ter pressão de vapor inferior à prevista pela *lei de Raoult*.

desvio positivo (da lei de Raoult) Comportamento de uma solução não-ideal que tem pressão de vapor superior ao valor predito pela lei de Raoult.

dêuteron O núcleo de um átomo de deutério, $^{2}H^{+}$, formado por um próton e um nêutron.

diferença de potencial A diferença de potencial elétrico entre dois pontos é uma medida do trabalho que tem de ser feito para mover uma carga elétrica de um ponto a outro. A diferença de potencial é medida em volts, V, e é comumente chamada de *voltagem*.

difração A deflexão de ondas e a interferência resultante causada por um objeto em sua trajetória. Veja também *difração de raios X*.

difração de raios X Análise de estruturas cristalinas pelo estudo das figuras de interferência de um feixe de raios X.

difusão O espalhamento de uma substância através de outra.

diluir Reduzir a concentração de um soluto por adição de solvente.

dímero O resultado da união de duas moléculas idênticas. *Exemplo*: Al_2Cl_6, formado por duas moléculas $AlCl_3$.

dipeptídeo *Oligopeptídeo* formado pela condensação de dois amino-ácidos.

dipolo Veja *dipolo elétrico*, *momento de dipolo instantâneo*.

dipolo elétrico Uma carga próxima de uma carga igual de sinal contrário.

diprótico Um ácido com dois átomos de hidrogênio ácidos. Veja também *ácidos* ou *bases polipróticos*.

diagrama de célula A descrição de uma célula eletroquímica que corresponde a uma determinada reação de célula. *Exemplo*: $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$.

diagrama de fase de um componente Veja *diagrama de fase*.

diagrama de fases Um sumário gráfico das condições de temperatura e pressão em que as várias fases, sólido, líquido e gás, de uma substância existem. Um *diagrama de fases de um componente* é um diagrama de fases de uma substância.

diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares Descrição das energias relativas dos orbitais moleculares de uma molécula.

diagrama temperatura-composição *Diagrama de fases* que mostra como o ponto de ebulição normal de uma mistura líquida varia com a composição.

diamagnética (substância) Substância que tende a se afastar de um campo magnético. Formada por átomos íons ou moléculas sem elétrons desemparelhados. *Exemplos*: a maior parte das substâncias comuns.

diamina Composto orgânico que tem dois grupos $—NH_2$.

diatérmico Capaz de permitir a passagem de energia na forma de calor.

diol Composto orgânico com dois grupos —OH.

dispersão Veja *suspensão*.

dissacarídeo Molécula de carboidrato formada por duas unidades sacarídeo. *Exemplo*: $C_{12}H_{22}O_{11}$, sacarose.

dissociação (1) A quebra de uma ligação. (2) A separação de íons que ocorre quando um sólido iônico se dissolve.

dissociação heterolítica Dissociação em íons. *Exemplo*: $CH_3I \rightarrow CH_3^+ + I^-$. Compare com *dissociação homolítica*.

dissociação homolítica Dissociação em radicais. *Exemplo*: $CH_3I \rightarrow \cdot CH_3 + \cdot I$. Compare com *dissociação heterolítica*.

distância de ligação A distância entre os centros de dois átomos em ligação química.

distribuição (de velocidades moleculares) A fração de moléculas de gás que se move em cada velocidade em um determinado instante.

distribuição de Maxwell das velocidades moleculares A fórmula de cálculo da percentagem de moléculas que se move a uma dada velocidade em um gás em uma temperatura determinada.

domínio A região de um metal em que os spins dos elétrons dos átomos estão alinhados, resultando em *ferromagnetismo*.

dopagem A adição de quantidades pequenas conhecidas de uma segunda substância a uma substância sólida pura.

dose absorvida (de radiação) Energia transferida para uma determinada massa de amostra quando exposta à radiação (particularmente, mas não exclusivamente, radiação nuclear). A dose absorvida é medida em *rad* ou *gray*.

dose equivalente A dose de radiação experimentada por uma amostra, modificada para levar em conta a eficiência *biológica relativa da radiação*. A dose equivalente é medida em rem. Veja também *roentgen equivalente-homem*; *sievert*.

dublete O par $1s^2$ da configuração eletrônica semelhante ao hélio.

dualidade onda-partícula O caráter combinado de onda e partícula que tem a radiação e a matéria.

ductilidade Capacidade de se transformar em um fio (como os metais).

ebulição Vaporização rápida de um líquido. Veja *temperatura de ebulição*.

economia baseada no hidrogênio O uso generalizado de hidrogênio como um combustível.

efetividade biológica relativa (Q) Um fator usado para avaliar o estrago causado por uma determinada dose de radiação.

efeito de íon comum Redução da solubilidade de um sal pela presença de outro sal com um íon em comum. *Exemplo*: a solubilidade menor de AgCl em NaCl(aq) do que em água pura.

efeito de par inerte A observação de que um elemento tem valência menor do que seu número de grupo sugere. Um par inerte é um par de elétrons de valência da camada *s* que estão fortemente ligados ao átomo e podem não participar da formação da ligação.

efeito estufa O bloqueio, por alguns gases atmosféricos (notadamente o dióxido de carbono), da irradiação do calor da superfície da Terra, de volta ao espaço, que leva à possibilidade de um aumento global da temperatura.

efeito fotoelétrico A emissão de elétrons da superfície de um metal quando a radiação eletromagnética a atinge.

efeito Joule-Thompson O resfriamento de um gás que se expande.

efervecer Sair da solução na forma de gás.

efusão A passagem de uma substância (particularmente gases) através de um furo pequeno para um ambiente de pressão inferior.

eixo internuclear A linha reta entre os núcleos de dois átomos ligados.

elasticidade A capacidade de retorno à forma original após distorção.

elastômero Um polímero elástico. *Exemplo*: borracha (poliisopreno).

elemento (1) Uma substância que não pode ser separada em componentes simples por técnicas químicas. (2) Uma substância formada por átomos de mesmo número atômico. *Exemplos*: hidrogênio; ouro; urânio.

elemento eletronegativo Um elemento com alta eletronegatividade. *Exemplos*: O; F.

elemento eletropositivo Elemento que tem eletronegatividade baixa e apresenta tendência a dar elétrons para outro elemento quando forma compostos. *Exemplos*: Cs; Mg.

elemento químico Veja *elemento*.

elementos transurânicos Os elementos que estão depois do urânio, com $Z > 92$.

elementos transmeitnéricos Os elementos que estão depois do meitnério, com $Z > 109$.

eletrodeposição A deposição de um filme fino de metal sobre um objeto por eletrólise.

eletrodo Condutor metálico que entra em contato com um eletrólito em uma célula eletroquímica.

eletrodo de vidro Um bulbo de vidro de parede fina que contém uma solução de eletrólito e um contato metálico. Usado para a medida do pH.

eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) Um eletrodo de hidrogênio que está no estado padrão (concentração de íons hidrogênio igual a 1 $mol \cdot L^{-1}$ (rigorosamente, atividade unitária) e pressão de hidrogênio igual a 1 bar) e tem $E° = 0$ por definição.

eletrodo seletivo a íons Um eletrodo sensível à concentração de um íon em particular.

eletrófilo Reagente que é atraído para uma região de alta densidade de elétrons *Exemplos*: Br_2, NO_2^+

eletrólise (1) Processo no qual uma mudança química é produzida pela passagem de corrente elétrica por um líquido. (2) O processo de levar uma reação em uma direção não espontânea pela passagem de corrente elétrica por uma solução.

eletrólito Substância que se dissolve para formar uma solução que conduz eletricidade. Um *eletrólito forte* é uma substância que está totalmente ionizada em solução. Um *eletrólito fraco* é uma substância molecular que está parcialmente ionizada em solução. Um *composto molecular (não é eletrólito)* não se ioniza em solução. Exemplos: NaCl é um eletrólito forte; CH_3COOH é um eletrólito fraco; $C_6H_{12}O_6$ é um composto molecular (não é eletrólito).

eletrólito forte Veja *eletrólito*.

eletrólito fraco Veja *eletrólito*.

eletronegatividade (χ, chi) A capacidade de um átomo de atrair elétrons quando participa de um composto.

eletroquímica O ramo da química que trata do uso das reações químicas para produzir eletricidade, dos poderes relativos de oxidação e redução, e do uso da eletricidade para produzir uma mudança química.

elétron (e^-) Uma partícula subatômica com carga negativa que se encontra fora do núcleo de um átomo.

elétron-volt (eV) Unidade de energia. A variação da energia potencial de um elétron quando ele se move através de uma diferença de potencial de 1 V; 1 e V = 1,602 18 × 10^{-19} J

elétrons de valência Os elétrons que pertencem à camada de valência

elétrons do caroço Os elétrons que pertencem ao caroço do átomo.

elétrons emparelhados Dois elétrons com spins opostos (↑↓).

elevação do ponto de ebulição O aumento do ponto de ebulição normal de um solvente provocado pela presença de um soluto (*uma propriedade coligativa*).

empírico Determinado pelo experimento.

emissão de nêutrons Processo de decaimento nuclear em que ocorre a emissão de um nêutron. Durante o processo, o número de massa diminui uma unidade, mas o número de cargas permanece o mesmo.

emissão de pósitron Modo de decaimento radioativo em que um núcleo emite um pósitron.

emissão de próton Um processo de decaimento nuclear em que um próton é emitido. Durante a emissão de próton, o número de massa e a carga do núcleo diminuem 1 unidade.

emissão espontânea de nêutrons O decaimento de *núclos ricos* em nêutrons por emissão de nêutrons sem estímulo externo.

emulsão Suspensão de pequenas gotas de um líquido dispersas em outro líquido.

emulsão sólida Dispersão coloidal de um líquido em um sólido. *Exemplo*: manteiga, uma emulsão de água em gordura.

encadear Formar cadeias ou anéis de átomos. *Exemplos*: O_3; S_8.

engenharia química O estudo dos processos químicos usados na indústria.

enriquecer Em química nuclear, aumentar a abundância de um determinado isótopo.

ensemble Coleção de réplicas hipotéticas de um sistema.

entalpia (H) Uma propriedade de estado; $H = U + PV$. A variação de entalpia é igual ao calor transferido sob pressão constante.

entalpia de congelamento A variação de entalpia por mol que acompanha o congelamento. O inverso da *entalpia de fusão*.

entalpia de fusão (ΔH_{fus}) A variação de entalpia por mol que acompanha a fusão.

entalpia de hidratação (ΔH_{hid}) A variação de entalpia por mol que acompanha a hidratação de íons da fase gás.

entalpia de ionização A variação de entalpia do processo $E(g) \rightarrow E^+(g) + e^-(g)$.

entalpia de ligação (ΔH_B(X—Y)) A variação de entalpia que acompanha a dissociação de uma ligação. *Exemplo*: $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$, ΔH_B(H—H) = + 436 $kJ \cdot mol^{-1}$.

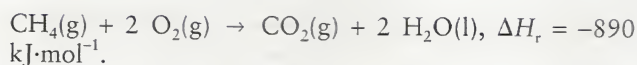
entalpia de ligação média (ΔH_L) A média das entalpias das ligações A—B de muitas moléculas diferentes que contêm a ligação A—B. Veja também *entalpia de ligação*.

entalpia de liquefação (ΔH_{liq}) Veja *entalpia de fusão*.

entalpia de mistura (ΔH_{mis}) A variação de entalpia que ocorre quando dois fluidos (líquidos ou gases) se misturam.

entalpia de rede Variação de entalpia-padrão da conversão de um sólido iônico em um gás de íons.

entalpia de reação (ΔH_r) A variação de entalpia da reação tomada exatamente como a equação é escrita. *Exemplo*:

$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$, $\Delta H_r = -890$ $kJ{\cdot}mol^{-1}$.

entalpia de solução (ΔH_{sol}) A variação de entalpia que ocorre quando uma substância se dissolve. A *entalpia de solução limite* é a entalpia de solução da formação de uma solução infinitamente diluída.

entalpia de solução limite Veja *entalpia de solução.*

entalpia de sublimação (ΔH_{sub}) A variação de entalpia por mol que acompanha a sublimação (a passagem direta do sólido a vapor).

entalpia de vaporização (ΔH_{vap}) A variação de entalpia por mol que acompanha a vaporização (a conversão de uma substância do estado líquido para o estado vapor).

entalpia específica (de um combustível) A entalpia de combustão por grama (sem o sinal negativo).

entalpia padrão de combustão (ΔH_c°) A variação de entalpia por mol de substância quando ela queima (reage com oxigênio) completamente em condições padrão.

entalpia padrão de formação (ΔH_f°) A entalpia padrão de reação por mol na síntese de um composto a partir de seus elementos na forma mais estável, em 1 bar e na temperatura especificada.

entalpia padrão de reação (ΔH_r°) A diferença entre as entalpias molares dos produtos de uma reação em seus estados padrão e as entalpias molares dos reagentes em seus estados padrão (em quilojoules por mol). Na prática, $\Delta H_r^\circ = \Sigma n\Delta H_f^\circ$(produtos) $- \Sigma n\Delta H_f^\circ$(reagentes), em que n representa os coeficientes estequiométricos.

entropia (1) Medida da desordem de um sistema. (2) A variação de entropia é igual ao calor fornecido reversivelmente a um sistema dividido pela temperatura em que a transferência de calor ocorre.

entropia de vaporização (ΔS_{vap}) A variação de entropia por mol que acompanha a vaporização (a conversão de uma substância do estado líquido para o estado vapor).

entropia estatística A entropia calculada pela termodinâmica estatística; $S = k \ln W$.

entropia molar padrão (S_m°) A entropia por mol de uma substância pura em 1 bar.

entropia padrão de fusão (ΔS_{fus}°) A variação de entropia por mol que acompanha a fusão (a passagem de uma substância do estado sólido para o estado líquido).

entropia padrão de reação (ΔS_r°) A diferença entre as entropias molares dos produtos de uma reação em seus estados padrão e as entropias molares dos reagentes em seus estados padrão (em joules por kelvin por mol). $\Delta S_r^\circ = \Sigma nS_m^\circ$(produtos) $- \Sigma nS_m^\circ$(reagentes), em que n representa os coeficientes estequiométricos.

entropia padrão de vaporização (ΔS_{vap}°) A variação de entropia por mol que acompanha a vaporização (a passagem de uma substância do estado líquido para o estado vapor).

entropia residual A entropia diferente de zero em $T = 0$ em certos sistemas, devido à desordem que persiste na orientação das moléculas.

envenenar Inativar um catalisador.

enzima Um catalisador biológico.

enantiômeros Um par de isômeros ópticos que são imagem no espelho um do outro, mas não são superponíveis.

energia (E) A capacidade de um sistema de produzir trabalho ou fornecer calor. A *energia cinética* é a energia do movimento e a *energia potencial* é a energia que depende da posição. A *energia total* é a soma das energias cinética e potencial.

energia cinética A energia de uma partícula resultante de seu movimento. A energia cinética pode ser *translacional* (proveniente do movimento através do espaço), *rotacional* (proveniente da rotação em torno de um centro de massa) ou *vibracional* (proveniente do movimento de oscilação dos átomos de uma molécula). *Exemplo*: a energia cinética translacional de uma partícula de massa m e velocidade v é $\frac{1}{2}mv^2$.

energia cinética rotacional Veja *energia cinética.*

energia cinética translacional Veja *energia cinética.*

energia cinética vibracional Veja *energia cinética.*

energia de ativação (E_a) (1) Energia mínima necessária para que a reação ocorra. (2) A altura da barreira de ativação. (3) Um parâmetro empírico que descreve a variação da constante de velocidade de uma reação com a temperatura.

energia de dissociação (D) A energia necessária para separar átomos ligados.

energia de Gibbs Veja *energia livre.*

energia de Gibbs de reação Veja *energia livre de reação.*

energia de Gibbs padrão de formação Veja *energia livre de Gibbs padrão de formação.*

energia de Gibbs padrão de fusão (ΔG_{fus}°) A variação da energia livre de Gibbs por mol que acompanha a fusão (a passagem de uma substância do estado sólido para o estado líquido).

energia de Gibbs padrão de reação (ΔG_r°) A diferença entre as energias de Gibbs molares dos produtos de uma reação em seus estados padrão e as energias de Gibbs molares dos reagentes em seus estados padrão (em quilojoules por mol). Na prática, $\Delta G_r^\circ = \Sigma n\Delta G_f^\circ$(produtos) $- \Sigma n\Delta G_f^\circ$(reagentes), em que n representa os coeficientes estequiométricos.

energia de Gibbs padrão de vaporização (ΔG_{vap}°) A variação da energia livre de Gibbs por mol que acompanha a vaporização (a passagem de uma substância do estado líquido para o estado vapor).

energia de ionização (I) A energia mínima necessária para remover um elétron do estado fundamental de um átomo, molécula ou íon em fase gás. A *primeira energia de ionização* é a energia de ionização da remoção do primeiro elétron de um átomo. A *segunda energia de dissociação* é a energia de ionização da remoção de um segundo elétron, e assim por diante.

energia de ligação nuclear (E_{lig}) A energia liberada quando Z prótons e $A - Z$ nêutrons se aproximam para formar um núcleo. Quanto maior for a energia por núcleon, menor será a energia do núcleo.

energia de rede Diferença entre a energia potencial dos íons em um cristal e a dos mesmos íons muito separados em um gás.

energia do ponto zero A energia mais baixa possível de um sistema. *Exemplo*: $E = h^2/8mL^2$ para uma partícula de massa m em uma caixa de comprimento L.

energia interna (U) A energia total de um sistema.

energia livre ($G = H - TS$) A energia de um sistema que é capaz de executar trabalho em temperatura e pressão constantes. A direção da variação espontânea, em pressão e temperatura constantes, é a direção da energia livre decrescente.

energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔG_f°) A energia livre de reação por mol da formação de um composto a partir de seus elementos na forma mais estável.

energia livre de Gibbs padrão de reação Veja *energia de Gibbs padrão de reação.*

energia livre de reação (ΔG_r) A variação de energia livre associada a uma reação química. A energia livre de reação é igual à diferença de energia livre molar dos produtos e reagentes, cada valor multiplicado pelo coeficiente estequiométrico relevante da equação química.

energia livre padrão de reação Veja *energia de Gibbs padrão de reação.*

energia livre padrão de vaporização Veja *energia livre de Gibbs padrão de vaporização.*

energia potencial (E_P) A energia que depende da posição. *Exemplo*: o potencial de Coulomb de uma carga é inversamente proporcional à distância que a separa de outra carga.

energia potencial de Coulomb A energia potencial de uma carga elétrica na vizinhança de outra carga elétrica; a energia potencial é inversamente proporcional à separação das cargas.

energia total Veja *energia.*

equação balanceada Veja *equação química.*

equação de Arrhenius A equação $\ln k = A - E_a/RT$ da dependência, freqüentemente observada, da constante de velocidade k com a temperatura. Um *gráfico de Arrhenius* é um gráfico de $\ln k$ contra $1/T$.

equação de Bragg Equação que relaciona o ângulo de difração dos raios X ao espaçamento das camadas de átomos em um cristal ($\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$).

equação de Clausius-Clapeyron Equação que dá a dependência quantitativa entre a pressão de vapor de uma substância e a temperatura.

equação de estado Uma expressão matemática que relaciona a pressão, o volume, a temperatura e a quantidade de substância presente em uma amostra. *Exemplo*: a lei do gás ideal, $PV = nRT$.

equação de Henderson-Hasselbalch Uma equação aproximada para estimar o pH de uma solução que contém um ácido e uma base conjugados. Veja também a Seção 11.2.

equação de Nernst Equação que expressa a fem de uma célula eletroquímica, em termos das concentrações dos reagentes que participam da reação da célula. $E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q$.

equação de Schrödinger Equação para o cálculo das funções de onda de uma partícula, especialmente um elétron em um átomo ou molécula. Veja também *função de onda.*

equação de segunda ordem Uma equação da forma $ax^2 + bx + c = 0$. Veja também o Apêndice 1E.

equação de van der Waals Equação de estado aproximada de um gás real em que dois parâmetros representam os efeitos das forças intermoleculares.

equação de van't Hoff (1) A equação da pressão osmótica em termos da molaridade, $\Pi = i[J]RT$. (2) Equação que mostra como a constante de equilíbrio varia com a temperatura.

equação do virial Equação de estado expressa em potências de $1/V_m$: especificamente $PV = nRT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \ldots)$, em que B é o *segundo coeficiente do virial* e C é o *terceiro coeficiente do virial.*

equação iônica Veja *equação iônica completa.*

equação iônica completa Equação química balanceada, expressa em termos dos cátions e ânions que estão em solução. *Exemplo*: $Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq)$.

equação iônica simplificada Equação que mostra a mudança líquida na reação química, obtida pelo cancelamento dos íons espectadores na equação iônica completa. *Exemplo*: $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$.

equação nuclear Um resumo das mudanças que ocorrem durante uma reação nuclear, escrito de maneira semelhante a uma reação química.

equação química Uma declaração, em termos de formulas químicas, que resume as informações qualitativas sobre as mudanças químicas que ocorrem em uma reação, e a informação quantitativa de que átomos não são criados nem destruídos em uma reação química. Em uma *equação química balanceada* (comumente chamada de "equação química") o mesmo número de átomos de cada elemento aparece em ambos os lados da equação.

equação simplificada Uma equação não-balanceada que resume a informação qualitativa da reação. *Exemplo*: $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$.

equação termoquímica Expressão que inclui a equação química balanceada e a entalpia da reação química tomada exatamente como ela está escrita.

equilíbrio de Brønsted O equilíbrio de transferência de próton ácido$_1$ + base$_2$ $\rightleftharpoons$ ácido$_2$ + base$_1$. *Exemplo*: $CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$.

equilíbrio de transferência de próton Equilíbrio que envolve a transferência de um íon hidrogênio entre um ácido e uma base.

equilíbrio dinâmico A condição em que um processo direto e seu inverso estão ocorrendo simultaneamente em velocidades iguais. *Exemplos*: vaporização e condensação; reações em equilíbrio.

equilíbrio físico Estado em que duas ou mais fases de uma substância coexistem sem que haja tendência à mudança. *Exemplo*: gelo e água em 0°C e 1 atm.

equilíbrio heterogêneo Equilíbrio em que pelo menos um dos componentes está em uma fase diferente dos demais. *Exemplo*: $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$.

equilíbrio homogêneo Equilíbrio químico em que todas as substâncias que participam estão na mesma fase. *Exemplo*: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$

equilíbrio mecânico Estado em que a pressão de um sistema é igual à da vizinhança.

equilíbrio químico O equilíbrio químico entre reagentes e produtos em uma reação química.

equilíbrio térmico Estado em que um sistema tem a mesma temperatura da vizinhança.

equilíbrio. Veja *equilíbrio químico*; *equilíbrio dinâmico*.

equimolar Que tem a mesma concentração molar ou o mesmo número de moles.

erro aleatório Erro que varia aleatoriamente a cada medida, às vezes dando um valor mais alto, às vezes um valor mais baixo.

erro sistemático Erro que persiste em uma série de medidas e não se perde na média. Veja também *acurácia*.

escala de Celsius Escala de temperatura na qual o ponto de fusão da água está em 0 graus e o ponto de ebulição está em 100 graus. A unidade dessa escala é o grau Celsius, °C.

escala Fahrenheit Escala de temperatura na qual o ponto de fusão da água ocorre a 32 graus e o ponto de ebulição normal a 212 graus.As unidades nessa escala são graus Fahrenheit, °F.

escala Kelvin Escala fundamental de temperatura na qual o ponto triplo da água está em 273,16 K e a temperatura mais baixa concebível é zero. A unidade da escala Kelvin é o kelvin, K.

esfera de coordenação Os ligantes presos diretamente ao átomo central de um complexo.

espécie Um átomo, íon ou molécula.

espécie eletroativa A espécie que participa da transferência de elétrons em uma reação redox.

espécies isoeletrônicas Espécies que têm o mesmo número de átomos e o mesmo número de elétrons de valência. *Exemplos*: F^- e Ne; SO_2 e O_3; CN^- e CO.

espectrofotômetro Instrumento que mede e registra eletronicamente a intensidade da radiação que passa por uma amostra quando varia o comprimento de onda da radiação, isto é, que registra o espectro de uma amostra.

espectrometria de massas Uma técnica de medida das massas e abundâncias de átomos de moléculas usando um feixe de íons que atravessa um campo magnético.

espectrômetro Instrumento que registra o espectro de uma amostra.

espectrômetro de massas Instrumento usado na *espectrometria de massas*.

espectro O conjunto de freqüências ou comprimentos de onda da radiação eletromagnética emitida ou absorvida pelas substâncias.

espectro de absorção Variação da absorção de uma amostra com o comprimento de onda, determinada pela medida da absorção de radiação eletromagnética pela amostra quando o comprimento de onda da radiação varia em uma determinada faixa.

espectro de massas Gráfico do número relativo de partículas de massa especificada. O sinal de saída do detetor de um espectrômetro de massas. Veja também *espectrometria de massas*.

espectroscopia A análise da radiação emitida ou absorvida pelas substâncias.

espuma (1) Coleção de bolhas de formadas por um líquido. (2) Um tipo de *colóide* formado por um gás de pequenas bolhas em um líquido ou sólido.

estado da matéria A condição física de uma amostra. Os estados mais comuns de uma substância pura são sólido, líquido e gás (vapor).

estado de oxidação A condição da espécie que tem um determinado número de oxidação.

estado excitado Um estado diferente do estado de energia mais baixa.

estado físico A condição de ser um sólido, um líquido ou um gás em uma determinada temperatura.

estado padrão A forma pura de uma substância em 1 bar. Para um soluto, na concentração 1 $mol \cdot L^{-1}$.

estável Veja composto termodinamicamente estável.

estequiometria Veja *estequiometria de reação*.

estequiometria da reação A relação quantitativa entre as quantidades de reagentes consumidos e as quantidades de produtos formados nas reações químicas expressas pela equação química balanceada da reação.

estereoisômeros Isômeros nos quais os átomos têm os mesmos parceiros em arranjos diferentes no espaço.

esterificação A formação de um éster.

éster O produto (além da água) da reação entre um ácido carboxílico e um álcool e que tem a fórmula RCOOR'. *Exemplo*: $CH_3COOC_2H_5$, acetato de etila.

estrutura atômica O arranjo dos elétrons em torno do núcleo de um átomo.

estrutura cúbica com empacotamento compacto(ccp) Uma estrutura com empacotamento compacto cuja distribuição de camadas segue o padrão ABCABC...

estrutura cúbica com face centrada (fcc) Uma estrutura cristalina construída a partir de uma célula unitária cúbica, na qual existe um átomo no centro de cada face e um átomo em cada vértice.

estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) Estrutura cristalina com uma célula unitária em que um átomo está no centro de um cubo formado por oito outros átomos.

estrutura cúbica primitiva Estrutura em que a célula unitária é formada por esferas (que representam átomos ou íons) localizadas nos vértices de um cubo.

estrutura de empacotamento compacto Estrutura cristalina em que o volume total ocupado pelos átomos é o menor possível, deixando o menor espaço vazio possível. *Exemplos*: o empacotamento hexagonal compacto e o empacotamento cúbico compacto de esferas idênticas.

estrutura de esfalerita Veja *estrutura zinco-blenda*.

estrutura de Lewis Diagrama que mostra como os pares de elétrons se distribuem entre os átomos de uma molécula. *Exemplos*: $H{-}\ddot{\underset{..}{Cl}}{:}$ e $\ddot{\underset{..}{O}}{=}C{=}\ddot{\underset{..}{O}}$.

estrutura de linhas Representação da estrutura de uma molécula orgânica em que linhas representam ligações. Os átomos de carbono e os átomos de hidrogênio a ele ligados não são normalmente explicitados.

estrutura do cloreto de césio Estrutura cristalina igual à do cloreto de césio sólido.

estrutura eletrônica Os detalhes da distribuição dos elétrons que rodeiam os núcleos de átomos e moléculas.

estrutura em palito Veja *estrutura em linhas*.

estrutura em varetas Representação da estrutura molecular que usa varetas para indicar os comprimentos e distâncias de ligação. As extremidades das varetas são coloridas, para indicar as identidades dos elementos que formam a ligação.

estrutura hexagonal de empacotamento compacto (hcp) Estrutura de empacotamento compacto com uma distribuição de camadas ABABAB...

estrutura primária A seqüência de amino-ácidos da cadeia de polipetídeo de uma proteína.

estrutura quaternária A maneira pela qual unidades vizinhas de polipeptídeos se ajustam para formar uma molécula de proteína.

estrutura secundária O modo de enovelamento de uma cadeia de polipeptídeo. *Exemplos*: hélice α; folha β.

estrutura ternária A forma como as seções hélice α e folha β de um polipeptídeo se torcem em conseqüência de interações entre grupos de peptídeos que estão em regiões diferentes da estrutura primária.

estrutura tipo salgema Estrutura cristalina idêntica àquela de forma mineral do cloreto de sódio

estrutura zinco-blenda Estrutura cristalina em que os cátions ocupam metade dos buracos tetraédricos em uma rede cúbica de ânions com empacotamento quase compacto. Também conhecida como *estrutura de esfalerita*.

estruturas de Kekulé As duas estruturas do benzeno, formadas por ligações simples e duplas que se alternam.

etapa determinante da velocidade A reação elementar que governa a velocidade da reação total. *Exemplo*: $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$ na decomposição do ozônio.

éter Composto orgânico de fórmula R—O—R'. *Exemplos*: $CH_3OC_2H_5$, etil-metil-éter; $C_2H_5OC_2H_5$, dietil-éter.

éter coroa Um éter cíclico com unidades —CH_2CH_2O— alternantes.

evaporar Vaporizar completamente.

expansão isotérmica reversível Expansão em temperatura constante contra uma pressão externa igual à pressão do sistema.

expansão livre Expansão contra a oposição de pressão igual a zero.

experimento Um teste feito em condições rigorosamente controladas.

experimento de Stern-Gerlach A demonstração da quantização do spin do elétron pela passagem de um feixe de átomos por um campo magnético

explosão termonuclear A explosão que resulta da fusão nuclear descontrolada.

exponencial O exponencial de x é o antilogaritmo natural de x, isto é, e^x.

extração com solvente Processo de separação de uma mistura de substâncias que utiliza as solubilidades diferentes em vários solventes.

extração hidrometalúrgica Extração de metais pela redução de seus íons em solução em água. *Exemplo*: $Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$.

extrapolar Estender o domínio de um gráfico para fora da região coberta pelos dados.

exigência estérica Limitação em uma reação elementar em que a colisão efetiva de duas moléculas depende de sua orientação relativa.

face do cristal Um plano que limita um cristal.

face Veja *face do cristal*.

fase Um estado físico específico da matéria. Uma substância pode existir nas fases sólido, líquido e gás e, em certos casos, em mais de uma fase (sólido e líquido). *Exemplos*: os sólidos estanho branco e estanho cinza são duas fases diferentes. Gelo, água líquida e vapor de água são três fases da água.

fase colestérica Fase líquido-cristalina na qual camadas paralelas de moléculas estão deslocadas umas em relação às outras, de tal modo que as orientações das moléculas formam uma estrutura em espiral.

fase condensada Uma fase sólido ou líquido. Nunca uma fase gás.

fase esmética Uma fase cristal-líquido em que as moléculas estão paralelas umas às outras e formam camadas.

fase nemática Uma fase líquido-cristalina em que moléculas, com forma de bastão, se arranjam com os eixos paralelos uns aos outros, mas que estão deslocadas umas em relação às outras nas demais dimensões.

fator de compressão (Z) A razão entre o volume molar real de um gás e o volume de um gás ideal nas mesmas condições.

fator de conversão Um fator usado para converter uma medida de uma unidade para outra unidade.

fator estérico (P) Fator empírico que leva em conta as exigências estéricas de uma reação.

fator *i* Um fator que leva em conta a existência de íons em uma solução de eletrólitos, particularmente para a interpretação das propriedades coligativas. Ele indica o número de partículas que se formam a partir de uma fórmula unitária do soluto. *Exemplo*: $i \approx 2$ para NaCl(Aq) muito diluído.

fator *i* de van't Hoff Veja *fator i*.

fator pré-exponencial (A) A constante obtida do intercepto y de um gráfico de Arrhenius.

fenol Um composto orgânico em que um grupo hidroxila está diretamente ligado a um anel aromático (Ar—OH). *Exemplo*: C_6H_5OH, fenol.

fem padrão ($E°$) A fem quando a concentração de cada soluto que toma parte na reação da célula é $1\ mol \cdot L^{-1}$ (estritamente, atividade unitária) e todos os gases estão em 1 bar. A fem padrão de uma pilha (célula) galvânica é a diferença entre seus dois potenciais padrão: $E° = E°(\text{catodo}) - E°(\text{anodo})$.

ferromagnetismo A capacidade que têm algumas substâncias de serem magnetizadas permanentemente. *Exemplos*: ferro; magnetita, Fe_3O_4.

figura de difração A configuração dos pontos brilhantes contra um fundo escuro que resulta da difração.

físico-química O estudo dos princípios da química.

fixação do nitrogênio A conversão do nitrogênio elementar em compostos de nitrogênio, particularmente a amônia.

filtração A separação de uma mistura heterogênea formada por um sólido e um líquido pela passagem por um filtro fino.

fissão (nuclear) A quebra de um núcleo em dois núcleos menores de massas semelhantes. A fissão pode ser *espontânea* ou *induzida* (particularmente por impacto de nêutrons).

fissão auto-sustentável Fissão nuclear induzida que, uma vez iniciada, pode continuar mesmo se o fornecimento externo de nêutrons for descontinuado.

fissão nuclear Veja *fissão*

fissão nuclear espontânea Veja *fissão*.

fissão nuclear induzida Veja *fissão*.

fissionável Que tem a capacidade de sofrer a fissão nuclear induzida.

floculação A agregação reversível de partículas coloidais em partículas maiores que podem ser filtradas.

flotação da espuma Processo de separação do mineral de rochas indesejadas de um minério pela injeção de ar comprimido em uma mistura que contem óleo, água e detergentes para gerar uma espuma.

fluido de ferro Líquido magnético formado por uma suspensão de um material magnético, como a magnetita, Fe_3O_4, finamente dividido, em um líquido oleoso e viscoso (como óleos minerais, por exemplo) que contém um detergente.

fluido supercrítico Substância que está acima da *temperatura crítica* e da *pressão crítica*.

folha beta (β) Um tipo de estrutura secundária planar adotado por um polipeptídeo, na forma de folha dobrada.

fóton Um pacote de radiação eletromagnética com propriedades de partícula. A energia de um fóton de freqüência $E = h\nu$.

força (F) Uma influência que muda o estado de movimento de um objeto. *Exemplos*: uma *força eletrostática*, de uma carga elétrica; uma *força mecânica*, de um impacto.

força de dispersão Veja *força de London*.

força de London Força de atração que resulta da interação entre dipolos elétricos instantâneos em moléculas vizinhas.

força eletromotriz (fem, *E*) (1) O poder de puxar e empurrar elétrons de uma reação em uma célula eletroquímica. (2) A diferença de potencial entre os eletrodos de uma célula eletroquímica quando ela não está produzindo corrente.

força intensa Uma força de curto alcance mas muito intensa que age entre os núcleons e os mantém juntos para formar os núcleos.

forças coesivas As forças que mantêm juntas as moléculas de uma substância, de modo a formar um material compacto, e que são responsáveis pela condensação.

forças de adesão Forças que ligam uma substância a uma superfície.

forças de van der Waals Veja *forças intermoleculares*.

forças intermoleculares As forças de atração e repulsão que ocorrem entre moléculas; *forças de van der Waals*. *Exemplos*: ligação hidrogênio; forças dipolo-dipolo; forças de London.

formação de cadeia lateral Etapa de propagação de uma reação em cadeia em que mais de um propagador de cadeia se forma.

forma normal A forma de uma substância nas condições diárias típicas (por exemplo, de 1 atm, 25°C.)

fórmula de Boltzmann (para a entropia) A fórmula $S = k \ln W$, em que k é a constante de Boltzmann e W é o número de arranjos dos átomos que correspondem à mesma energia.

fórmula de Lewis (de um composto iônico) Representação da estrutura de um composto iônico que mostra a fórmula unitária dos íons em termos de seus diagramas de Lewis.

fórmula empírica Fórmula química que mostra os números relativos de átomos de cada elemento de um composto e usa os menores subscritos inteiros possíveis. *Exemplos*: P_2O_5; CH, para o benzeno.

fórmula estrutural Fórmula química que mostra como os átomos de um composto ligam-se uns aos outros. Veja também *fórmula estrutural condensada*.

fórmula estrutural condensada Versão compacta da fórmula estrutural, que mostra como os átomos se agrupam. *Exemplo*: $CH_3CH(CH_3)CH_3$ para o metil-propano.

fórmula molecular Combinação de símbolos químicos e subscritos que mostram o número de átomos de cada elemento presente na molécula. *Exemplos*: H_2O; SF_6; C_6H_5COOH.

fórmula peso Veja *massa molar*.

fórmula química Coleção de símbolos e subscritos que mostram a composição de uma substância. Veja também *fórmula estrutural condensada*; *fórmula empírica*; *fórmula molecular*; *fórmula estrutural*.

fórmula unitária O grupo de íons cuja fórmula é igual à fórmula da menor unidade de um composto iônico. *Exemplo*: NaCl, um íon Na^+ e um íon Cl^-.

fosforescência Luminescência de longa duração.

fósforo Material fosforescente que emite luz após excitação a níveis de energia mais altos.

fração molar (x) A quantidade de partículas (moléculas, átomos ou íons) de uma substância em uma mistura, expressa como uma fração da quantidade total de partículas da mistura.

frações Amostras de destilados obtidas em faixas diferentes de temperaturas de ebulição.

freqüência (de radiação) (ν, nu) O número de ciclos (repetição da onda) por segundo (unidade: *hertz*, Hz).

fusão (1) Liquefação. (2) A junção de núcleos para formar o núcleo de um elemento mais pesado.

fusão nuclear Veja *fusão*.

função de distribuição radial Função que dá a probabilidade de que um elétron em um átomo seja encontrado em um determinado raio, independentemente da direção.

função de estado Propriedade de uma substância que não depende de sua forma de preparação da amostra. *Exemplos*: pressão, entalpia, entropia, cor.

função de onda (ψ) Uma solução da equação de Schrödinger. A amplitude da probabilidade.

função de onda angular ($Y(\theta,\phi)$) A parte angular da função de onda, em particular o componente angular das funções de onda do átomo de hidrogênio. A probabilidade da amplitude de um elétron em função da orientação em torno do núcleo.

função de onda radial ($R(r)$) A parte radial da função de onda, particularmente o componente radial das funções de onda do átomo de hidrogênio. A amplitude da probabilidadede um elétron em função da distância do núcleo.

função de trabalho (Φ) A energia necessária para remover um elétron de um metal.

funcionalização A introdução de grupos funcionais em uma molécula de alcano.

fundir Liquefazer um minério de metal com um agente redutor. *Exemplo*: $CuS(l) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} Cu(l) + SO_2(g)$.

galvanização química Deposição de uma superfície de metal em um objeto através de uma reação de redução química.

galvanizar Cobrir um metal com uma camada inteiriça de zinco.

gás real Um gás verdadeiro, um gás que difere de um gás ideal em seu comportamento.

gás Forma fluida da matéria que enche o recipiente que ocupa e pode ser facilmente comprimida a um volume muito menor. (Um gás difere de um vapor no sentido de que um gás é uma substância com temperatura acima de sua temperatura crítica, e o vapor é uma forma gasosa da matéria com uma temperatura inferior à temperatura crítica.)

gás de estufa Um gás que contribui para o efeito estufa.

gás de síntese Mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produzida pela reação catalisada entre um hidrocarboneto e água.

gás ideal Gás que satisfaz a lei do gás ideal e é descrito pelo modelo cinético.

gás monoatômico Um gás composto por átomos simples. *Exemplos*: hélio; radônio.

gás nobre Um membro do Grupo 18/VIII da Tabela Periódica (a família do hélio).

gel Um colóide sólido, macio.

gordura Um éster de glicerol e ácidos carboxílicos com cadeias longas de hidrocarbonetos. As gorduras agem como reservatórios de energia de longo termo em sistemas vivos.

graus de liberdade Em mecânica, o número de modos independentes de movimento.

gray (Gy) A unidade SI de *dose absorvida*. 1 Gy correponde a um depósito de energia igual a 1 $J \cdot kg^{-1}$. Veja também *rad*.

grupo Uma coluna vertical da Tabela Periódica.

grupo alquila (R) Grupo de átomos que pode ser olhado como derivado formalmente de um alcano pela perda de um átomo de hidrogênio. *Exemplos*: $—CH_3$, metila; $—CH_2CH_3$, etila.

grupo amino Grupo funcional $—NH_2$, característico das *aminas*.

grupo arila Um grupo aromático. *Exemplo*: $—C_6H_5$, fenila.

grupo carbonila Um grupo $A > CO$ de um composto orgânico ou inorgânico.

grupo carboxila O grupo funcional —COOH. Veja *ácido carboxílico*.

grupo de entrada O grupo que desloca o *grupo de saída* em uma reação de substituição.

grupo de saída O grupo deslocado em um reação de substituição.

grupo funcional Grupo de átomos que dá a uma molécula orgânica um conjunto de propriedades químicas características. *Exemplos*: —OH; —Br; —COOH.

grupo hidroxila Um grupo —OH em um composto orgânico.

grupo principal Qualquer um dos grupos que formam os blocos *s* e *p* da Tabela Periódica (Grupos 1, 2 e 13/III até 18/VIII).

halogenação A incorporação de um halogênio a um composto (particularmente a compostos orgânicos).

halogênios Os elementos do Grupo 17/VII.

halogenoalcano Um alcano com um substituinte halogênio. *Exemplos*: CH_3Cl, cloro-metano.

hamiltoniano O operador H da equação de Schrödinger: $H\psi = E\psi$.

hélice alfa (α) Tipo de estrutura secundária, na forma de uma hélice direta, adotado por uma cadeia de polipeptídeo.

hertz (Hz) A unidade SI de freqüência: 1 Hz é um ciclo completo por segundo; 1 Hz = 1 s^{-1}.

hibridação A formação de orbitais híbridos.

híbrido de ressonância A estrutura resultante da ressonância.

híbrido sp^n Orbital híbrido formado a partir de um orbital *s* e *n* orbitais *p*. Existem dois *híbridos sp*, três *híbridos* sp^2 e quatro *híbridos* sp^3.

hidratação (1) (de íons) Ligação de moléculas de água a um íon central. (2) (de compostos orgânicos) Adição de água a uma ligação múltipla (H a um átomo de carbono e OH ao outro). *Exemplo*: $CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$.

hidratado Ligado a moléculas de H_2O.

hidrato Componente sólido que contém moléculas de H_2O. *Exemplo*: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

hidreto Composto binário de um metal ou metalóide com o hidrogênio. O termo é freqüentemente estendido, de modo a incluir todos os compostos binários de hidrogênio. Um *hidreto salino*, ou *semelhante a um sal*, é um composto de hidrogênio com um metal fortemente eletropositivo. Um *hidreto molecular* é um composto de hidrogênio com um ametal. Um *hidreto metálico* é um composto de certos metais do bloco *d* com hidrogênio.

hidreto metálico Veja *hidreto*.

hidreto molecular Veja *hidreto*.

hidreto salino Veja *hidreto*.

hidrocarboneto Composto binário de carbono e hidrogênio. *Exemplos*: CH_4; C_6H_6.

hidrocarboneto alifático Um hidrocarboneto que não contém anéis aromáticos em sua estrutura.

hidrocarboneto aromático Hidrocarboneto orgânico em que um anel de benzeno é parte da estrutura. *Exemplos*: C_6H_6 (benzeno); $C_6H_5CH_3$ (tolueno); $C_{10}H_8$ (naftaleno).

hidrocarboneto insaturado Hidrocarboneto com pelo menos uma ligação múltipla carbono-carbono. *Exemplos*: $CH_2{=}CH_2$; C_6H_6.

hidrocarboneto saturado Um hidrocarboneto que não tem ligações múltiplas carbono-carbono. *Exemplo*: CH_3CH_3.

hidrofílico Que atrai a água. *Exemplo*: os grupos hidroxila são hidrofílicos.

hidrofóbico Que repele a água. *Exemplo*: as cadeias de hidrocarbonetos são hidrofóbicas.

hidrogenação Adição de hidrogênio a ligações múltiplas. *Exemplo*: $CH_3CH{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_3$.

hidrogênio ácido Átomo de hidrogênio (mais exatamente o próton daquele átomo de hidrogênio) que pode ser doado a uma base.

hidrolisar Sofrer hidrólise. Veja também *reação de hidrólise*.

hidro-halogenação Adição de um halogeneto de hidrogênio a um alqueno para formar um halogenoalcano. *Exemplo*: $CH_3CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CHClCH_3$.

higroscópico Que absorve água.

hipótese Uma proposição apresentada para explicar uma série de observações. *Exemplo:* a teoria atômica de Dalton.

hipótese atômica Proposição de John Dalton de que a matéria é composta por átomos.

homeostase A manutenção constante das condições internas. A homeostase difere do equilíbrio porque existem variações em torno dos valores médios.

incandescência Luz emitida por um corpo aquecido.

inclinação (de um gráfico) O gradiente de um gráfico. Veja também o Apêndice 1E.

indicador Substância que muda de cor quando passa da forma ácida para a forma básica (um *indicador ácido-base*) ou da forma oxidada para a forma reduzida (um *indicador redox*).

indicador redox Veja *indicador*.

inflamabilidade A capacidade de uma substância de queimar no ar.

inerte (1) Que não reage. (2) Que é termodinamicamente instável mas permanece inalterado por longos períodos (*não-lábil*).

iniciação A formação de intermediários reativos a partir de um reagente, no início de uma reação em cadeia, que servem como propagadores de cadeia. *Exemplo*: $Br_2 \rightarrow Br\cdot + Br$.

integral (1) A soma de quantidades infinitesimais. (2) O inverso da derivada, no sentido de que a integral da primeira derivada de uma função é a função original. Veja *integral definida*, *integral indefinida*.

integral definida Uma *integral* com limites definidos. Veja também o apêndice 1F.

integral indefinida Uma integral em que os limites não foram estabelecidos. Veja também o Apêndice 1F.

interação dipolo-dipolo A interação entre dois dipolos elétricos. Cargas parciais de mesmo nome se repelem e cargas parciais de nomes opostos se atraem.

interação dipolo-dipolo induzido A interação entre um dipolo elétrico e o dipolo instantâneo que ele induz em uma molécula apolar.

interação íon-dipolo A atração entre um íon e a carga parcial de nome oposto do dipolo elétrico de uma molécula polar.

intensidade Brilho da radiação eletromagnética. A intensidade de uma onda de radiação eletromagnética é proporcional ao quadrado de sua *amplitude*.

intercepto (de um gráfico) O ponto em que a linha corta o eixo vertical. Veja também o Apêndice 1E.

interferência A interação entre ondas que leva a uma maior amplitude (*interferência construtiva*) ou a uma menor amplitude (*interferência destrutiva*).

interferência construtiva Interferência que resulta no aumento da amplitude de uma onda. Compare com *interferência destrutiva*.

interferência destrutiva Interferência que resulta na amplitude reduzida de uma onda. Compare com *interferência construtiva*.

intermediário Veja *intermediário de reação*.

intermediário de reação Espécie que é produzida e consumida durante uma reação, mas não aparece na equação química total.

intermolecular Entre moléculas.

interpolar Encontrar um valor entre dois valores medidos.

interpretação de Born A interpretação do quadrado da função de onda, ψ, de uma partícula como a densidade de probabilidade de encontrar a partícula em uma região definida do espaço.

intervalo entre as bandas Uma faixa de energias em que não existem orbitais em um sólido. A menos que seja dito algo diferente, o intervalo entre as bandas se refere ao intervalo de energias entre a banda de valência e a banda de condução.

inter-halogênio Composto binário formado por dois halogênios. *Exemplo*: IF_3.

interstício Buraco ou falha em uma rede cristalina.

intramolecular No interior da molécula.

inversão Em simetria, a projeção de cada ponto de um objeto através do centro para o outro lado, até a distância igual à distância entre o ponto original e o centro.

ionização (1) (de átomos e moléculas) Conversão em íons por transferência de elétrons. *Exemplo*: $K(g) \rightarrow K^+(g) + e^-(g)$. (2) (de ácidos e bases) Veja *protonação* e *desprotonação*.

íon Um átomo ou grupo de átomos com carga elétrica. *Exemplos*: Al^{3+}; SO_4^{2-}. Veja também *ânion*; *cátion*.

íon ácido Íon que age como ácido de Brønsted. Exemplos: NH_4^+; $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

íon básico Íon que age como base de Brønsted. *Exemplo*: $CH_3CO_2^-$.

íon carbênio Veja *carbocátion*.

íon diatômico Íon formado por dois átomos.

íon espectador Um íon que está presente, mas não se altera durante a reação. *Exemplos*: Na^+ e NO_3^- em $NaCl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow NaNO_3(aq) + AgCl(s)$.

íon halogeneto Um ânion formado a partir de um átomo de halogênio. *Exemplos*: F^-; I^-.

íon hidrônio O íon H_3O^+.

íon monoatômico Um íon formado por um único átomo. *Exemplos*: Na^+; Cl^-.

íon poliatômico Um íon em que mais de dois átomos estão em ligação covalente. *Exemplos*: NH_4^+; NO_3^-; SiF_6^{2-}.

íon positivo Íon formado pela perda de um ou mais elétrons de um átomo ou molécula. Veja *cátion*.

íon quaternário de amônio Um íon da forma NR_4^+, em que R é hidrogênio ou um grupo alquila (os quatro grupos podem ser diferentes).

isolante (elétrico) Substância que não conduz eletricidade. *Exemplos*: elementos ametálicos; sólidos moleculares.

isomerização Reação em que um composto se converte em um de seus isômeros. *Exemplo*: *cis*-buteno → *trans*-buteno.

isomerização cis-trans Conversão de um isômero cis em um isômero trans e vice-versa. *Exemplo*: *cis*-buteno ⇌ *trans*-buteno.

isômero Um de dois ou mais compostos que contêm o mesmo número dos mesmos átomos em arranjos diferentes. No caso dos *isômeros estruturais*, os átomos têm vizinhos diferentes ou estão em ordem diferente. No caso dos *estereoisômeros*, os átomos têm os mesmos vizinhos, mas estão em arranjos diferentes no espaço. Os *isômeros ópticos* têm a relação de um objeto e sua imagem no espelho. Eles são tipos especiais de estereoiômeros. *Exemplos*: CH_3OCH_3 e CH_3CH_2OH (isômeros estruturais; *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno (estereoisômeros).

isômeros de coordenação Isômeros que diferem pela troca de um ou mais ligantes entre um complexo catiônico e um complexo aniônico.

isômeros de ionização Isômeros que diferem pela troca de um ligante com um ânion ou molécula neutra fora da esfera de coordenação.

isômeros de ligação Isômeros que diferem na identidade do átomo do ligante que se liga a um íon de metal.

isômeros estruturais Isômeros em que os átomos têm vizinhos diferentes.

isômeros geométricos Esteroisômeros que diferem no arranjo espacial dos átomos. Os isômeros geométricos têm isomeria cis-trans.

isômeros ópticos Isômeros relacionados como um objeto e sua imagem no espelho. A *isomeria óptica* é a existência de isômeros ópticos. A isomeria óptica é um tipo de *estereoisomeria*.

isosuperfície de densidades Um gráfico que representa uma estrutura molecular como uma superfície e mostra a distribuição dos elétrons de uma molécula. A superfície corresponde a posições que têm a mesma densidade eletrônica.

isoterma Uma linha de temperatura constante em um gráfico.

isotopômeros Moléculas que diferem em sua composição isotópica. Exemplos: $^{12}CH_4$ e $^{13}CH_4$.

isótopo Um de dois ou mais átomos que têm o mesmo número atômico, porém massas atômicas diferentes. *Exemplo*: ^1H, ^2H, e ^3H são isótopos do hidrogênio.

isotrópico Que não depende da orientação.

joule (J) A unidade SI de energia $1\ J = 1\ kg{\cdot}m^2{\cdot}s^{-2}$.

junção p-n Interface entre um semicondutor do tipo p e um semicondutor do tipo n.

Kelvin (K) A unidade SI de temperatura. Veja também Apêndice 1B.

lábil Refere-se a espécies que existem por tempos muito curtos.

lacrimejante Uma substância que estimula a produção de lágrimas.

lantanídeo Um membro da primeira linha do bloco *f* (lantânio até itérbio).

LCAO Veja *combinação linear de orbitais atômicos*.

lei Resumo de uma longa série de observações.

lei da ação da massa Em um equilíbrio da forma $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, a razão $a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b$ medida no equilíbrio é igual a uma constante *K*, que tem um valor determinado para uma dada equação química e uma dada temperatura.

lei da composição constante Um composto tem sempre a mesma composição, independentemente de sua origem.

lei da conservação da massa A matéria (especificamente os átomos) não é criada nem destruída em uma reação química.

lei da conservação de energia A energia não pode ser criada nem destruída.

lei da efusão de Graham A velocidade de efusão de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar.

lei das pressões parciais Veja *lei das pressões parciais de Dalton*.

Lei de Beer (**lei de Lambert-Beer**) A absorbância da radiação eletromagnética por uma amostra é proporcional à concentração molar da espécie que absorve e ao passo óptico da radiação no interior da amostra.

lei de Boyle O volume de uma determinada amostra de gás, em temperatura constante, é inversamente proporcional à pressão: $P \propto 1/V$.

lei de Charles O volume de uma determinada amostra de gás em pressão constante é diretamente proporcional a sua temperatura absoluta: $V \propto T$.

lei de Coulomb A energia potencial de um par de cargas elétricas é inversamente proporcional à distância entre elas e proporcional ao produto das cargas.

lei de Dalton das pressões parciais A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes.

lei de Faraday da eletrólise A quantidade de produto formada por uma corrente elétrica é quimicamente equivalente à quantidade de elétrons fornecida.

lei de Henry A solubilidade de um gás em um líquido é proporcional a sua pressão parcial acima do líquido: solubilidade = $k_H \times$ pressão parcial.

lei de Hess A entalpia de uma reação é a soma das entalpias de qualquer seqüência de reações (na mesma temperatura e pressão) em que a reação total pode ser dividida.

lei de Kirchhoff A relação entre as entalpias-padrão de reação em duas temperaturas, em termos da diferença de temperatura e da diferença de capacidade calorífica (sob pressão constante) dos produtos e reagentes.

lei de Raoult A pressão de vapor de uma solução de um soluto não-volátil em um líquido é diretamente proporcional à fração molar do solvente na solução: $P = x_{solvente}P_{puro}$, em que P_{puro} é a pressão de vapor do solvente puro.

lei de Stefan-Boltzmann A intensidade total de radiação emitida por um corpo negro aquecido é proporcional à quarta potência da temperatura absoluta.

lei de velocidade Equação que expressa a velocidade de reação instantânea em termos das concentrações, em cada instante, das substâncias que participam da reação. *Exemplo*: velocidade = $k[NO_2]^2$.

lei de velocidade de pseudo primeira ordem Uma lei de velocidade que é, na prática, de primeira ordem porque todas as espécies, exceto uma, estão em concentrações virtualmente constantes.

lei de velocidade integrada Expressão para a concentração de um reagente ou produto em termos do tempo, obtida a partir da lei de velocidade da reação *Exemplo*: $[A] = [A]_0e^{-kt}$.

lei de Wien O comprimento de onda que corresponde ao máximo da radiação emitida por um *corpo negro* aquecido é inversamente proporcional à temperatura absoluta.

lei do decaimento radioativo A velocidade de decaimento é proporcional ao número de nuclídeos radioativos da amostra.

lei do gás ideal ($PV = nRT$) Todos os gases obedecem cada vez mais à lei, à medida que a pressão se reduz a valores muito baixos.

lei dos gases combinada Uma combinação da lei de Boyle e da lei de Charles que permite a predição da pressão, do volume ou da temperatura de um gás ideal após uma mudança de estado. $P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$.

lei limite Uma lei que só é obedecida acuradamente no limite de uma propriedade, como acontece quando a propriedade (a pressão de um gás, por exemplo) torna-se muito pequena.

ligação axial Uma ligação perpendicular ao plano molecular em uma molécula bipiramidal.

ligação Uma interação estável entre átomos. Veja também *ligação covalente*; *ligação dupla*; *ligação iônica*; *ligação tripla*.

ligação apolar (1) Uma ligação covalente entre dois átomos que têm carga parcial zero. (2) Uma ligação covalente entre dois átomos que têm a mesma ou quase a mesma eletronegatividade.

ligação covalente Par de elétrons partilhado por dois átomos.

ligação covalente coordenada Ligação formada entre uma base de Lewis e um ácido de Lewis pelo partilhamento de um par de elétrons originalmente pertencente à base de Lewis.

ligação covalente polar Ligação covalente entre átomos que têm cargas elétricas parciais. *Exemplos*: H—Cl; O—S.

ligação de três centros Uma ligação química em que um átomo de hidrogênio fica entre dois outros átomos (tipicamente, átomos de boro) e um par de elétrons liga os três átomos.

ligação dissulfeto Uma ligação —S—S— que contribui para as estruturas secundária e terciária de proteínas.

ligação dupla (1) Dois pares de elétrons partilhados por átomos vizinhos. (2) Uma ligação σ e uma ligação π entre os mesmos átomos vizinhos.

ligação equatorial Uma ligação perpendicular ao eixo de uma molécula (em particular, bipirâmides trigonais e octaédricas).

ligação hidrogênio Ligação formada por um átomo de hidrogênio que se posiciona entre dois átomos fortemente eletronegativos (O, N ou F). Os átomos eletronegativos podem estar em moléculas diferentes ou em posições diferentes da mesma molécula.

ligação iônica Atração entre as cargas de nomes opostos de cátions e ânions.

ligação múltipla Ligação dupla ou tripla entre dois átomos.

ligação peptídica O grupo —CONH—.

ligação pi (π) Uma ligação formada pelo recobrimento lateral de dois orbitais *p*.

ligação química Veja *ligação*.

ligação sigma (σ) Dois elétrons em uma nuvem de simetria cilíndrica entre dois átomos.

ligação simples Um par de elétrons compartilhado por dois átomos.

ligação tripla (1) Três pares de elétrons partilhados por dois átomos vizinhos. (2) Uma ligação σ e duas ligações π entre átomos vizinhos.

liga Mistura de dois ou mais metais formada por fusão, mistura e resfriamento. Uma *liga por substituição* é uma liga em que os átomos de um metal substituem os átomos do outro metal. Uma *líga intersticial* é uma liga em que os átomos de um metal alojam-se nos buracos da estrutura cristalina de outro metal. Uma *liga homogênea* é uma liga em que os átomos dos elementos estão distribuídos de forma uniforme. Uma *liga heterogênea* é uma liga em que ocorrem fases (micro)cristalinas de composição diferente.

liga de ferro Uma liga de um metal com ferro e, freqüentemente, carbono. *Exemplo*: ferro-vanádio.

liga de substituição Veja *liga*.

liga heterogênea Veja *liga*.

liga homogênea Veja *liga*.

liga intersticial Veja *liga*.

ligante Um grupo que se liga ao íon central de metal em um complexo. Um *ligante polidentado* ocupa mais de um sítio de ligação. Veja tambem *ligante ambidentado*.

ligante ambidentado Ligante que pode se coordenar a um átomo de metal usando átomos de elementos diferentes. *Exemplo*: SCN^-, pode se coordenar através de S ou N.

ligante de campo forte Ligante que produz uma grande *separação de campo ligante* e fica acima de H_2O na série espectroquímica.

ligante de campo fraco Um ligante que produz uma pequena *separação de campo ligante* e que está abaixo de NH_3 na *série espectroquímica*.

ligante polidentado Um ligante que pode se adicionar por vários sítios diferentes.

limite de fase Uma linha que separa duas áreas em um diagrama de fases. Os pontos de um limite de fase correspon-

dem a condições em que as duas fases separadas estão em equilíbrio dinâmico.

linha de ligação (em um diagrama de fase de temperatura-composição) Linha que liga a posição que indica o ponto de ebulição de uma mistura de uma determinada composição à correspondente composição do vapor naquela temperatura.

linha espectral Radiação de um único comprimento de onda emitida ou absorvida por um átomo ou molécula.

lipídeo Composto orgânico natural que se dissolve em hidrocarbonetos, mas não em água. *Exemplos*: gorduras, esteróides, terpentos, as moléculas que formam as membranas celulares.

líquido Forma fluida da matéria que tem uma superfície bem definida e toma a forma da parte do recipiente que ocupa.

linguagem simbólica A expressão dos fenômenos químicos em termos de símbolos químicos e equações matemáticas.

logaritmo Se um número x é escrito na forma B^y, então y é o logaritmo de x na base B. No caso dos logaritmos comuns (representados por $\log x$), $B = 10$. No caso dos *logaritmos naturais* (representados por $\ln x$), $B = e$. Veja também o Apêndice 1D.

logaritmo comum Veja *logaritmo*.

logaritmo natural Veja *logaritmo*.

luminescência A emissão de luz em um processo, que não a incandescência, que resulta da formação de um estado excitado.

luz Veja *radiação visível*.

luz polarizada Luz planopolarizada é a luz em que o movimento ondulatório só ocorre em um plano.

luz visível Veja *radiação visível*.

maleabilidade Capacidade de ser deformado ao ser atingido por um martelo (um metal, por exemplo).

manômetro Instrumento usado para medir a pressão de um gás confinado em um recipiente.

matéria Qualquer coisa que tenha massa e ocupe lugar no espaço.

material antiferromagnético Substância em que os spins dos elétrons de átomos vizinhos estão em um arranjo antiparalelo em uma grande extensão.

material compósito Material sintético composto de um polímero e uma ou mais substâncias que foram conjuntamente solidificadas.

mantissa (de um logaritmo) Os números que estão à direita da vírgula decimal.

marcador isotópico Veja *traçador*.

mar de instabilidade Região de um gráfico de número de massa contra o número atômico que corresponde a núcleos instáveis que decaem espontaneamente com emissão de radiação. Veja também *banda de estabilidade*.

massa (m) A quantidade de matéria de uma amostra.

massa crítica A massa mínima de material fissionável, acima da qual um número tão pequeno de núcleos escapam de uma amostra de combustível nuclear, que a reação em cadeia da fissão se sustenta. Uma massa superior é *supercrítica* e uma massa inferior é *subcrítica*.

massa molar (1) A massa por mol de átomos de um elemento (antigamente, *peso atômico*). (2) A massa por mol de moléculas de um composto (antigamente, *peso molecular*). (3) a massa por mol de fórmulas unitárias de um composto iônico (antigamente, *peso da fórmula*).

massa supercrítica Veja *massa crítica*.

massa subcrítica Veja *massa crítica*.

mecânica clássica As leis do movimento propostas por Isaac Newton, segundo as quais as partículas viajam em trajetórias definidas em resposta a forças aplicadas.

mecânica quântica Descrição da matéria que leva em consideração a dualidade onda-partícula da matéria e o fato de que a energia de um objeto só pode ser alterada em saltos discretos.

mecanismo Veja *mecanismo de reação*.

mecanismo chave-e-fechadura Modelo de ação enzimática em que a enzima age como uma fechadura e o subtrato como a chave correspondente.

mecanismo de ajuste induzido Modelo da ação de uma enzima no qual a molécula de enzima ajusta sua forma para acomodar a molécula de substrato. Uma modificação do *mecanismo de chave-e-fechadura* da ação enzimática.

mecanismo de Michaelis-Menten Modelo de catálise enzimática em que a enzima e seu substrato entram rapidamente em *pré-equilíbrio* com o complexo substrato-enzima.

mecanismo de reação Uma série de reações elementares propostas para uma reação total que explicam a lei cinética experimental.

medida acurada Medida que tem erro sistemático pequeno e dá um valor próximo ao valor aceito da propriedade.

medidas de precisão (1) Medidas com um grande número de algarismos significativos. (2) Uma série de medidas com pequeno erro aleatório e, portanto, em concordância muito próxima.

menisco A superfície curva que um líquido forma em um tubo fino.

mesofase Estado da matéria que mostra algumas das propriedades de líquido e de sólido (um cristal líquido).

metaloceno Um composto em que um átomo de metal está entre dois ligantes cíclicos e lembra um sanduíche. *Exemplo*: ferroceno (diciclo-pentadienil-ferro(0), $[Fe(C_5H_5)_2]$).

metalóide Um elemento que tem a aparência física e as propriedades de um metal, mas comporta-se quimicamente como um ametal. *Exemplos*: arsênio, polônio.

metais de cunhagem Os elementos cobre, prata e ouro.

metal (1) Uma substância que conduz eletricidade, tem brilho metálico, é maleável e dúctil, forma cátions e tem óxidos básicos. (2) Os metais são formados por cátions mantidos juntos por um mar de elétrons. *Exemplos*: ferro; cobre; urânio.

metal alcalino Um membro do Grupo I da Tabela Periódica (a família do lítio).

metal alcalino terroso Cálcio, estrôncio e bário. Mais informalmente, um membro do Grupo II da Tabela Periódica (família do berílio).

metal de transição Um elemento que pertence aos Grupos entre 3 e 11. *Exemplos*: vanádio; ferro; ouro.

metal de transição interna Um membro do bloco *f* da Tabela Periódica (os *lantanídeos* e *actinídeos*).

método *ab initio* Cálculo da estrutura molecular pela solução numérica da *equação de Schrödinger*. Compare com *método semi-empírico*.

método científico Conjunto de experimentos utilizados para desenvolver a compreensão científica da natureza.

método semiempírico Cálculo da estrutura molecular com base em informações experimentais que simplificam o procedimento. Compare com *método ab initio*.

metro (m) A unidade SI de comprimento. Veja também o Apêndice 1B.

meia-vida ($t_{1/2}$) (1) Em cinética química, o tempo necessário para que a concentração de uma substância caia à metade de seu valor inicial. (2) Em radioatividade, o tempo necessário para o decaimento dos núcleos radioativos de uma amostra à metade do valor inicial.

membrana semipermeável Membrana que só permite a passagem de certos tipos de moléculas ou íons.

micela Um agrupamento compacto, com freqüência quase esférico, de moléculas de detergente (surfactante) orientadas.

microestado Um arranjo permitido das moléculas de uma amostra (no contexto da termodinâmica estatística e da definição estatística de entropia).

microondas A radiação eletromagnética com comprimentos de onda próximos de 1 cm.

minerais Substâncias que são mineradas. Mais geralmente, substâncias inorgânicas.

minério A fonte mineral natural de um metal. *Exemplo*: Fe_2O_3, hematita, um minério de ferro.

mistura Tipo de matéria que é formada por mais de uma substância e que pode ser separada em seus componentes pelo uso das propriedades físicas diferentes das substâncias.

mistura heterogênea Mistura em que os componentes, embora misturados, estão em regiões diferentes que podem ser distinguidas por meio de um microscópio óptico. *Exemplo*: uma mistura de areia e açúcar.

mistura homogênea Mistura em que os componentes estão uniformemente distribuídos, mesmo na escala molecular. *Exemplos*: o ar; soluções.

mistura racêmica Mistura que contém quantidades iguais dos dois enantiômeros.

modelo Descrição simplificada da natureza.

modelo cinético Modelo das propriedades de um gás ideal em que moléculas pontuais estão em movimento aleatório em linha reta até que ocorrem colisões entre elas.

modelo da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (modelo VSEPR) Modelo para a predição das formas das moléculas, usando o fato de que os pares de elétrons se repelem uns aos outros.

modelo de bolas Modelo das moléculas em que os átomos são representados por esferas que indicam o espaço ocupado por cada átomo.

modelo de bolas e varetas Representação da molécula em que os átomos são representados por bolas e as ligações por varetas.

modelo iônico A descrição da ligação em termos de íons.

modelo nuclear Modelo do átomo em que os elétrons envolvem um pequeno núcleo central.

moderador Substância que reduz a velocidade dos nêutrons. *Exemplos*: grafita; água pesada.

molalidade A quantidade de soluto (em mols) por quilograma de solvente.

molaridade ([J]) Concentração molar.

molar Refere-se à quantidade por mol. *Exemplos*: *massa molar*, a massa por mol; *volume molar*, o volume por mol. (*Concentração molar* e algumas quantidades relacionadas são exceções.)

molecularidade O número de moléculas de reagentes (ou átomos livres) que participam de uma *reação elementar*. Veja também *reação bimolecular*; *reação termolecular*; *reação unimolecular*.

molécula (1) A menor partícula de um composto que possui as propriedades químicas do composto. (2) Um grupo definido, distinto, eletricamente neutro de átomos ligados. *Exemplos*: H_2; NH_3; CH_3COOH.

molécula apolar Uma molécula cujo momento de dipolo é zero.

molécula diatômica Molécula formada por dois átomos. *Exemplos*: H_2; CO.

molécula diatômica heteronuclear Molécula formada por dois átomos de elementos diferentes. *Exemplos*: HCl; CO.

molécula diatômica homonuclear Molécula formada por dois átomos do mesmo elemento. *Exemplos*: H_2; N_2.

molécula polar Uma molécula que tem momento de dipolo elétrico diferente de zero. *Exemplos*: HCl; NH_3.

molécula poliatômica Molécula formada por mais de dois átomos. *Exemplos*: O_3; $C_{12}H_{22}O_{11}$.

momento (p) (linear) O produto da massa pela velocidade.

momento de dipolo Veja *momento de dipolo elétrico*.

momento de dipolo elétrico (μ) A magnitude do dipolo elétrico (em debye).

momento de dipolo induzido Momento de dipolo elétrico produzido em uma molécula polarizável por uma carga ou carga parcial próxima.

momento de dipolo instantâneo Momento de dipolo decorrente da redistribuição transiente da carga, que é responsável pelas forças de London.

momento linear (p) O produto da massa pela velocidade.

monômero Uma molécula pequena que reage para formar os polímeros. *Exemplos*: $CH_2{=}CH_2$ para o polietileno; $NH_2(CH_2)_6NH_2$ para o náilon.

monossacarídeo Unidade com a qual são feitos formalmente os carboidratos. *Exemplo*: $C_6H_{12}O_6$, glicose.

movimento browniano O movimento aleatório incessante das partículas coloidais, provocada pelo impacto das moléculas de solvente.

movimento térmico O movimento aleatório, caótico, dos átomos.

mol A unidade SI de quantidade química. Veja também o Apêndice 1B.

mudança de estado A passagem de uma substância de um estado físico para outro. *Exemplo*: fusão, sólido → líquido.

mudança espontânea Uma mudança natural, com tendência a ocorrer sem necessidade de estímulo externo. *Exemplos*: um gás que se expande no vácuo; um objeto quente que esfria; metano ao queimar.

mudança química A conversão de uma ou mais substâncias em substâncias diferentes.

nativo Que ocorre em um estado não-combinado, como o elemento em si.

natural Encontrado na natureza, sem que seja necessário sintetizá-lo.

não-eletrólito Uma substância que se dissolve para dar soluções que não conduzem eletricidade. *Exemplo*: sacarose.

não-lábil Termodinamicamente instável, mas não se altera por longo tempo.

nêutron (n) Uma partícula subatômica eletricamente neutra, encontrada no núcleo de um átomo. O nêutron tem aproximadamente a mesma massa de um próton.

nivelamento A observação de que todos os ácidos fortes têm a mesma força em água e se comportam como se fossem soluções de íons H_3O^+.

nível de energia Um valor permitido da energia em um sistema quantizado como, por exemplo, um átomo ou uma molécula.

nível macroscópico O nível a partir do qual os objetos visíveis podem ser observados diretamente.

nível microscópico Nível de descrição que se refere aos objetos muito pequenos, como os átomos.

nodo Um ponto da superfície em que uma função de onda passa pelo zero.

nome comum Um nome informal de um composto que pode dar pouca ou nenhuma informação sobre a composição do composto. *Exemplos*: água; aspirina; ácido acético.

nome sistemático O nome de um composto que revela os elementos presentes (e, na forma mais completa, como os átomos se arranjam). *Exemplo*: metil-benzeno é o nome sistemático do tolueno.

nomenclatura Veja *nomenclatura química*.

nomenclatura química A nomeação sistemática dos compostos.

notação científica A expressão de números na forma $A \times 10^a$.

NO_x Um óxido, ou mistura de óxidos, de nitrogênio, tipicamente em química atmosférica.

nucleófilo Um reagente que é atraído pelos centros de carga positiva de uma molécula. *Exemplos*: H_2O, OH^-.

nucleosídeo A combinação de uma base orgânica e uma molécula de ribose ou desóxirribose.

nucleotídeo Um nucleosídeo com um grupo fosfato ligado ao anel do carboidrato. Uma das unidades que formam os ácidos nucléicos.

núcleo A pequena partícula com carga positiva que está no centro de um átomo e é responsável por quase toda a sua massa.

núcleo atômica Veja *núcleo*.

núcleo filho Um núcleo produzido em um decaimento nuclear.

núcleo físsil Núcleo que tem a capacidade de se quebrar por indução de nêutrons lentos. *Exemplo*: ^{235}U é físsil.

núcleo pai Em uma reação nuclear, o núcleo que sofre desintegração ou transmutação.

núcleo rico em nêutrons Um núcleo com alta proporção de nêutrons que fica acima da banda de estabilidade.

núcleo rico em prótons Um núcleo que tem baixa proporção de nêutrons e está abaixo da *banda de estabilidade*.

núcleon Um próton ou um nêutron; em outras palavras, um dos componentes principais de um núcleo atômico.

nucleossíntese A formação de um elemento.

nuclídeo Um núcleo específico. *Exemplos*: ^2_1H; $^{16}_8O$.

número atômico (Z) Número de prótons do núcleo de um átomo. Esse número determina a identidade de um elemento e o número de elétrons do átomo neutro.

número de coordenação (1) O número de vizinhos mais próximos de um átomo em um sólido. (2) No caso de sólidos iônicos, o número de coordenação de um íon é o número de vizinhos mais próximos de carga oposta. (3) No caso de complexos, o número de pontos nos quais existem ligantes do átomo central de metal.

número de massa (A) O número total de núcleons (prótons mais nêutrons) do núcleo de um átomo. *Exemplo*: ^{14}C, com número de massa 14, tem 14 núcleons (6 prótons e 8 nêutrons).

número de oxidação A carga efetiva em um átomo de um composto, calculada de acordo com um conjunto de regras (veja a Caixa de Ferramentas K.1). O aumento do número de oxidação corresponde à oxidação, e a diminuição do número de oxidação corresponde à redução.

número quântico Um inteiro (às vezes, um meio inteiro) que caracteriza uma função de onda e especifica o valor de uma propriedade. *Exemplo*: número quântico principal, n.

número quântico azimutal (l) Veja *número quântico do momento angular orbital*.

número quântico do momento angular orbital (l) O número quântico que especifica a subcamada de uma dada camada em um átomo e determina as formas dos orbitais da subcamada. $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$. Exemplos: $l = 0$ para a subcamada s; l = 1 para a subcamada p. (O número quântico l também especifica a magnitude do momento angular do elétron em volta do núcleo.)

número quântico magnético (m_l) O número quântico que identifica os orbitais de uma subcamada de um átomo e determina sua orientação no espaço.

número quântico magnético de spin (m_s) O número quântico que distingue os dois estados de spin de um elétron: $m_s = +\frac{1}{2}$ (↑) e $m_s = -\frac{1}{2}$ (↓).

número quântico principal (n) O número quântico que especifica a energia de um elétron em um átomo de hidrogênio e dá nome às camadas do átomo.

números mágicos Os números de prótons ou nêutrons que se correlacionam com o aumento da estabilidade nuclear. *Exemplos*: 2, 8, 20, 50, 82 e 126.

octeto Configuração s^2p^6 dos elétrons de valência.

octeto incompleto A camada de valência com menos de oito elétrons de um átomo. *Exemplo*: a camada de valência de B em BF_3.

ocupar Ter as características das funções de onda de um estado específico. Estar em um estado específico.

óleo essencial Um óleo que pode ser destilado de flores e folhas (e que carrega a "essência" de uma planta).

oligopeptídeo Uma cadeia curta de amino-ácidos em ligação amida (peptídica).

onda estacionária Uma onda estável no tempo. Uma onda cujos máximos e mínimos não mudam de posição com o tempo.

orbital Veja *orbital atômico*.

orbital atômico A região do espaço em que existe alta probabilidade de encontrar um elétron de um átomo. Um *orbital s* é uma região esférica. Um *orbital p* tem dois lobos em lados opostos do núcleo. Um *orbital d* tem tipicamente quatro lobos, com o núcleo no centro. Os *orbitais f* têm arranjos de lobos mais complicados.

orbital *d* Veja *orbital atômico*.

orbital de antiligação Orbital molecular que, quando ocupado, contribui para o aumento da energia de uma molécula. *Exemplo*: manganês.

orbital *e* Um dos orbitais d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$ de um complexo octaédrico ou tetraédrico. Em um complexo octaédrico, os orbitais são designados como e_g.

orbital *f* Veja *orbital atômico*.

orbital híbrido Orbital formado pela mistura de orbitais atômicos do mesmo átomo. *Exemplo*: um orbital híbrido sp^3.

orbital híbrido sp^3d^n Orbital híbrido formado por um orbital *s*, três orbitais *p* e *n* orbitais *d*.

orbital ligante Orbital molecular que, quando ocupado, leva ao abaixamento da energia total de uma molécula.

orbital molecular Função de onda de um elétron que se espalha por uma molécula e dá a probabilidade (na forma do quadrado da probabilidade) de se encontrar um elétron em cada posição.

orbital molecular vazio de energia mais baixa (LUMO) O orbital molecular de mais baixa energia que não está ocupado no estado fundamental.

orbital não-ligante Um orbital atômico da camada de valência que não é usado para ligação com outro átomo.

orbital *ns* Um orbital atômico com número quântico principal *n* e $l = 0$.

orbital ocupado de energia mais alta (HOMO) O orbital molecular de maior energia no estado fundamental de uma molécula que está ocupado por pelo menos um elétron.

orbital *p* Veja *orbital atômico*.

orbital pi (π) Um orbital molecular que tem um plano nodal que passa pelo eixo internuclear.

orbital *s* Veja *orbital atômico*.

orbital sigma (σ) Um orbital molecular que não tem plano nodal no eixo internuclear.

orbital *t* Um dos orbitais d_{xy}, d_{yz} e d_{zx} de um complexo octaédrico ou tetraédrico. Em um complexo octaédrico, estes orbitais são designados como t_{2g}.

ordem de curta distância Átomos ou moléculas em um arranjo regular que não se extende muito além dos vizinhos próximos.

ordem de ligação O número de pares de elétrons que ligam dois átomos especificados.

ordem de longa distância Arranjo ordenado de átomos ou moléculas que se repete em longas distâncias.

ordem de reação A potência a que é elevada a concentração de uma substância em uma lei cinética. *Exemplo*: se a velocidade = $k[SO_2][SO_3]^{-1/2}$, então a reação é primeira ordem em SO_2 e ordem $-\frac{1}{2}$ em SO_3.

ordem total A soma das potências a que as concentrações das espécies são elevadas em uma lei de velocidade de reação. *Exemplo*: Se a velocidade = $k[SO_2][SO_3]^{-1/2}$, então a ordem total é $\frac{1}{2}$.

oscilante Que varia de maneira periódica com o tempo.

osmometria A medida da massa molar de um soluto a partir da observação da pressão osmótica.

osmose A tendência de um solvente de fluir através de uma membrana semipermeável para uma solução mais concentrada (uma propriedade coligativa).

osmose reversa Saída de um solvente de uma solução quando uma pressão superior à pressão osmótica é aplicada no lado de uma membrana semipermeável que contém a solução.

oxidação (1) Combinação com o oxigênio. (2) Reação em que um átomo, íon ou molécula perde um elétron. (3) Semi-reação em que o número de oxidação de um elemento aumenta. *Exemplos*: (1, 2) $Mg(s) + O^2(g) \rightarrow MgO(s)$; (2, 3) $Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(s) + 2\,e^-$.

óxido ácido Óxido que reage com água para dar um ácido. Os óxidos de elementos de ametais geralmente são óxidos ácidos. *Exemplos* CO_2; SO_3.

óxido básico Óxido que é uma base de Brønsted. Os óxidos de metais são geralmente básicos. *Exemplos*: Na_2O; MgO.

óxido protetor Óxido que protege um metal da oxidação. *Exemplo*: óxido de alumínio.

oxoácido Um ácido que contém oxigênio. *Exemplos*: H_2CO_3; HNO_3; HNO_2; HClO.

oxoânion Um ânion de um oxoácido. *Exemplos*: HCO_3^-; CO_3^{2-}.

paramagnético Que tem a tendência de ser puxado para um campo magnético. Uma substância paramagnética é composta por átomos ou moléculas com elétrons desemparelhados. *Exemplos*: O_2; $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

parâmetros de Arrhenius O *fator pré-exponencial A* (também chamado de *fator de freqüência*) e a *energia de ativação*, E_a. Veja também *equação de Arrhenius*.

parâmetros de ligação As características de uma ligação. *Exemplos*: distância de ligação; entalpia de ligação.

parâmetros de van der Waals Os coeficientes, experimentalmente determinados, que aparecem na equação de van der Waals e são característicos de cada gás real. O parâmetro *a* é uma indicação da energia das forças intermoleculares atrativas e o parâmetro *b* é uma indicação da energia das

forças intermoleculares repulsivas. Veja também *equação de van der Waals.*

partes por milhão (ppm) (1) A razão entre a massa de um soluto e a massa da solução, multiplicada por 10^6. (2) A *composição percentual em massa* multiplicada por 10^4. (*Partes por bilhão*, ppb, a razão das massas multiplicada por 10^9, também é utilizada.)

partícula alfa (α) Partícula subatômica, de carga positiva, emitida por alguns núcleos radioativos. Núcleo de um átomo de hélio ($^4_2He^{2+}$).

partícula beta (β) Elétron rápido emitido por um núcleo em decaimento radioativo.

partícula em uma caixa Uma partícula confinada entre paredes rígidas.

partícula subatômica Uma partícula menor do que o átomo. *Exemplos*: elétron; próton; nêutron.

par Veja *par redox.*

par ácido-base conjugados Um ácido de Brønsted e sua base conjugada. *Exemplos*: HCl e Cl^-; NH_4^+ e NH_3.

par de bases Dois nucleotídeos específicos que ligam uma fita complementar de uma molécula de DNA à outra por ligação hidrogênio: pares de adenina com timina e guanina com citosina.

par de íons Um cátion e um ânion próximos.

par isolado axial Par isolado que está no eixo de uma molécula bipiramidal.

par isolado Um par de elétrons de valência que não participa de ligações.

par isolado equatorial Par isolado colocado no plano perpendicular ao eixo molecular.

par redox As formas oxidada e reduzida de uma substância que participa de uma semi-reação de redução ou oxidação. A notação é espécie oxidada/espécie reduzida. *Exemplo*: H^+/H_2.

pascal (Pa) A unidade SI de pressão: $1\ Pa = 1\ kg{\cdot}m^{-1}{\cdot}s^{-2}$. Veja também o Apêndice 1B.

passivação Proteção contra reações dada por um filme superficial. *Exemplo*: alumínio no ar.

penetração A possibilidade de que um elétron seja encontrado nas camadas internas de um átomo e, portanto, próximo do núcleo.

período Uma linha horizontal da Tabela Periódica. O número do período é igual ao número quântico principal da camada de valência dos átomos.

período longo Um período da Tabela Periódica com mais de oito membros.

peso A força gravitacional sobre uma amostra.

peso atômico Veja *massa molar.*

peso molecular Veja *massa molar.*

peptídeo Uma molécula formada por reações de condensação entre amino-ácidos. Freqüentemente descrito em termos do número de unidades, por exemplo, *dipeptídeo, oligopeptídeo, polipeptídeo.*

percentagem de desprotonação A fração de um ácido fraco, expressa em percentagem, que está presente na forma da base conjugada em uma solução.

percentagem de ionização A fração de moléculas ionizadas de uma substância, expressa em percentagem

percentagem de protonação A fração de uma base, expressa em percentagem, que está na forma do ácido conjugado em uma solução.

perfil de reação A variação de energia potencial quando dois reagentes se encontram, formam um complexo ativado e se separam na forma de produtos.

pesquisa aplicada Investigação dirigida para a solução de problemas práticos imediatos. Veja também *pesquisa fundamental.*

pesquisa fundamental Pesquisa voltada para a descoberta das razões dos fenômenos e princípios fundamentais da química, a síntese de novos materiais e a investigação de suas propriedades. Veja também *pesquisa aplicada.*

pH O logaritmo negativo da molaridade do íon hidrônio em uma solução $pH = -\log[H_3O^+]$. $pH < 7$ indica uma solução ácida, $pH = 7$, uma solução neutra, e $pH > 7$, uma solução básica.

pilha Veja **bateria**.

pipeta Um tubo fino, algumas vezes com um bulbo central, calibrado para conter um volume especificado.

piezoelétrico Que tem a propriedade de adquirir carga elétrica quando distorcido mecanicamente. *Exemplo*: $BaTiO_3$.

pK_a e pK_b Logaritmos negativos das constantes de acidez e basicidade: $pK = -\log K$. Quanto maior for o valor de pK_a ou pK_b, mais fraco será o ácido ou a base, respectivamente.

plano de deslisamento Camada de átomos de um sólido que pode deslisar com relativa facilidade em relação a uma camada vizinha.

plano nodal Um plano em que o elétron não pode ser encontrado.

plasma (1) Um gás ionizado. (2) Em biologia, o componente incolor do sangue no qual as células vermelhas e brancas do sangue estão dispersas.

poder polarizante Capacidade de um íon de polarizar um átomo ou íon vizinho.

polarizabilidade (α) A facilidade com que a nuvem de elétrons de uma molécula pode ser distorcida.

polarizar Distorcer a nuvem de elétrons de um átomo ou íon.

polimerização por adição Reação química em que átomos ou grupos ligam-se a dois átomos em ligação múltipla. O produto da reação é uma única molécula que contém todos os átomos que participaram da reação. *Exemplo*: $CH_3CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CH_2CH_2Br$.

polimerização via radicais Procedimento de polimerização que utiliza uma reação em cadeia via radicais.

polímero Substância com moléculas grandes, cujas cadeias de unidades repetitivas ligadas por covalência são formadas por moléculas pequenas conhecidas como *monômeros*. *Exemplos*: polietileno; náilon. *Polímero atático* é um polímero em que os substituintes esão ligados em lados diferentes da cadeia, aleatoriamente. *Polímero isotático* é um polímero em que os substituintes estão todos do mesmo lado da cadeia. *Polímero sindiotático* é um polímero

em que os substituintes estão em lados alternados da cadeia. Veja também *copolímero*.

polímero atático Veja *polímero*.

polímero de condensação Polímero formado por uma série de reações de condensação sucessivas. *Exemplos*: poliésteres; poliamidas (náilon).

polímero estereorregular Polímero em que cada unidade ou par de unidades repetitivas tem a mesma orientação relativa.

polímero isotático Veja *polímero*.

polímero sindiotático Veja *polímero*.

polinucleotídeo Polímero formado por unidades de nucleotídeos. *Exemplos*: DNA; RNA.

polipeptídeo Polímero formado pela condensação de amino-ácidos.

poliamida Polímero em que os monômeros estão em ligações amida formadas por polimerização por condensação. Com freqüência, os monômeros são um ácido dicarboxílico e uma diamina. *Exemplos*: náilon.

poliéster Polímero em que os monômeros estão em ligações éster formadas por condensação

polissacarídeo Uma cadeia de unidades de sacarídeo, como, por exemplo, a glicose, ligadas umas às outras. *Exemplos*: celulose; amilose.

poluente primário Um poluente diretamente introduzido no meio ambiente. *Exemplo*: SO_2.

poluente secundário Um poluente formado pela reação química de outras espécies do meio ambiente. *Exemplo*: SO_3 da oxidação de SO_2.

poluição térmica O dano causado ao ambiente pelo calor desprendido e não aproveitado de um processo industrial.

pósitron Partícula fundamental cuja massa é igual a de um elétron e carga oposta.

potência A velocidade de suprimento de energia. A unidade SI de potência é o watt, W ($1 W = 1 J{\cdot}s^{-1}$). Veja também o Apêndice 1B.

potencial de célula Veja *força eletromotriz*.

potencial padrão ($E°$) (1) A contribuição de um eletrodo para a fem padrão de uma célula. (2) A fem padrão de uma célula quando à esquerda está o eletrodo padrão de hidrogênio e à direita, o eletrodo de interesse.

potencial padrão de célula Veja *fem padrão*.

pOH Logaritmo negativo da molaridade do íon hidróxido em uma solução $pOH = -\log[OH^-]$.

ponte salina Tubo em forma de ponte que contém uma solução concentrada de um sal (cloreto de potássio ou nitrato de potássio) em um gel, que age como um eletrólito e conduz corrente entre os dois compartimentos de uma célula eletroquímica.

ponto de congelamento normal (T_f) A temperatura na qual um líquido congela em 1 atm.

ponto de ebulição (p.e.) Veja *temperatura de ebulição*; *ponto de ebulição normal*.

ponto de ebulição normal (T_b) (1) A temperatura de ebulição quando a pressão é 1 atm. (2) A temperatura em que a pressão de vapor de um líquido é 1 atm.

ponto de equivalência Veja *ponto estequiométrico*.

ponto de fusão normal (T_f) O ponto de fusão de uma substância na pressão de 1 atm.

ponto estequiométrico O estágio de uma titulação em que foi adicionado o volume exato de solução necessário para completar a reação.

ponto final O estágio, em uma titulação, no qual uma quantidade suficiente do titulante foi adicionada para levar o indicador a uma cor que está entre sua cor inicial e sua cor final.

ponto triplo O ponto em que três linhas de separação de fase encontram-se em um diagrama de fases. Nas condições representadas pelo ponto triplo, as três fases coexistem em equilíbrio dinâmico.

precipitação Processo em que um soluto sai rapidamente de uma solução na forma de um pó finamente dividido, chamado *precipitado*.

precipitação radioativa A poeira fina formada por nuvens de partículas em suspensão que se deposita após a explosão de uma bomba nuclear.

precipitação seletiva Precipitação de um composto na presença de outro composto, mais solúvel.

precipitado O sólido formado em uma reação de precipitação.

precisão Grau de liberdade do erro aleatório. Compare com *acurácia*.

pressão (P) A força dividida pela área em que ela é aplicada.

pressão crítica (P_c) A pressão de vapor de um líquido em sua temperatura crítica.

pressão de vapor A pressão exercida pelo vapor de um líquido (ou sólido) quando o vapor e o líquido (ou sólido) estão em equilíbrio dinâmico.

pressão de vapor de decomposição A pressão do produto gasoso de decomposição em equilíbrio com o sólido que lhe deu origem.

pressão de vapor de sublimação A pressão de vapor de um sólido.

pressão hidrostática Pressão exercida por uma coluna de fluido.

pressão manométrica A pressão no interior de um recipiente menos a pressão externa.

pressão osmótica (Π, pi) A pressão necessária para interromper o fluxo de um solvente através de uma membrana semipermeável. Veja também *osmose*.

pressão parcial (P_X) A pressão que um gás (X) em uma mistura exerceria se ele ocupasse sozinho todo o volume do recipiente.

primeira derivada (dy/dx). Uma medida da inclinação de uma curva. Veja também o apêndice 1F.

Primeira energia de ionização (I_1) Veja *energia de ionização*.

primeira lei da termodinâmica A energia interna de um sistema isolado é constante.

princípio *Aufbau* Veja *princípio da construção*.

princípio da construção O procedimento usado para chegar às configurações de estado fundamental de átomos e moléculas.

princípio da exclusão O número máximo de elétrons que pode ocupar qualquer orbital é dois. Quando dois elétrons ocupam um orbital, seus spins devem estar emparelhados.

princípio da exclusão de Pauli Veja *princípio da exclusão.*

princípio da incerteza Veja *princípio da incerteza de Heisenberg.*

princípio da incerteza de Heisenberg Se a posição de uma partícula é conhecida com uma incerteza Δx, então o momento linear paralelo ao eixo x só pode ser conhecido com uma incerteza Δp, em que $\Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2}\hbar$.

princípio de Avogadro O volume de uma amostra de gás em uma dada temperatura e pressão é proporcional à quantidade de moléculas de gás da amostra: $V \propto n$.

princípio de Le Chatelier Quando uma tensão ocorre em um sistema em equilíbrio dinâmico, o equilíbrio se ajusta para reduzir ao mínimo o efeito da tensão. *Exemplo*: uma reação em equilíbrio tende a prosseguir na direção endotérmica quando a temperatura sobe.

processo Claus Processo de obtenção de enxofre a partir de H_2S em perfurações de óleo por oxidação do H_2S com SO_2. Este último é formado pela oxidação do H_2S com oxigênio.

processo cloro-álcali A produção de cloro e hidróxido de sódio pela eletrólise de cloreto de sódio em água.

processo de contato A produção de ácido sulfúrico pela combustão de enxofre e a oxidação catalítica de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre.

processo de Ostwald A produção de ácido nítrico pela oxidação catalítica da amônia.

processo de oxigênio e base Produção de ferro pela passagem forçada de oxigênio e calcário em pó pelo metal fundido.

processo Dow A produção eletrolítica de magnésio a partir de cloreto de magnésio fundido.

processo Downs A produção de sódio e cloro pela eletrólise de cloreto de sódio fundido.

processo endotérmico Um processo que absorve calor ($\Delta H > 0$). *Exemplos*: vaporização; $N_2O_4(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$.

processo exotérmico Processo em que ocorre liberação de calor ($\Delta H < 0$). *Exemplos*: congelamento; $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$.

processo Frasch Processo para minerar enxofre que usa água superaquecida para fundir o enxofre e ar comprimido e com isso forçá-lo a vir à superfície.

processo Haber (processo Haber-Bosch) a sintese catalisada da amônia sob pressão elevada.

processo Hall A produção de alumínio pela eletrólise de óxido de alúminio dissolvido em criolita fundida.

processo irreversível Processo que não muda de direção por uma variação infinitesimal de uma variável.

processo isotérmico Mudança que ocorre em temperatura constante.

processo Mond A purificação do níquel por formação e decomposição de carbonila de níquel.

processo pirometalúrgico A extração de metais com o uso de reações de alta temperatura. *Exemplo*: $Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g)$.

processo reversível Processo que pode se inverter pela mudança infinitesimal de uma variável.

produto Espécie formada em uma reação química.

produto de solubilidade (K_{ps}) O produto das concentrações molares dos íons em uma solução saturada. A constante de equilíbrio da dissolução. *Exemplo*: $Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$, $K_{sp} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$.

produto natural Uma substância orgânica que ocorre naturalmente no ambiente.

promoção (de um elétron) A excitação conceitual de um elétron para um orbital de energia mais alta na descrição da formação de uma ligação.

propagação Série de etapas de uma reação em cadeia nas quais um propagador de cadeia reage com uma molécula de reagente para produzir um outro propagador de cadeia. *Exemplos*: $Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$; $H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$. Veja também *reação em cadeia.*

propagador de cadeia Intermediário em uma reação em cadeia.

proporções estequiométricas Quantidades dos reagentes quando estão na mesma proporção de seus coeficientes na equação química. *Exemplo*: quantidades iguais de H_2 e Br_2 na formação de HBr.

propriedade Uma característica da matéria. *Exemplos*: pressão de vapor; cor; densidade; temperatura. Veja também *propriedade química*; *propriedade física.*

propriedade coligativa Propriedade que só depende do número relativo de partículas de soluto e solvente que estão em solução e não depende da identidade química do soluto. *Exemplos*: elevação do ponto de ebulição; abaixamento do ponto de congelamento; osmose.

propriedade de estado Ver *função de estado.*

propriedade do corpo Propriedade que depende do comportamento coletivo de um grande número de átomos. *Exemplos*: ponto de fusão; pressão de vapor; energia interna.

propriedade extensiva Propriedade física de uma substância que depende da massa da amostra. *Exemplos*: volume; energia interna; entalpia; entropia.

propriedade física Uma característica que observamos ou medimos sem que haja alteração da identidade da substância.

propriedade intensiva Propriedade física de uma substância que não depende da massa da amostra. *Exemplos*: densidade; volume molar; temperatura.

propriedade química Capacidade que tem uma substância de participar de uma reação química.

proteção catódica A proteção de um objeto de metal pela ligação com um metal mais fortemente redutor que age como anodo de sacrifício.

protonação Transferência de um próton para uma base de Brønsted. *Exemplo*: $H_3O^+(aq) + HS^-(s) \rightarrow H_2S(g) + H_2O(l)$.

próton (p) Uma partícula subatômica com carga positiva encontrada no núcleo de um átomo.

pX A quantidade –log X. *Exemplo*: pOH = $-\log[OH^-]$.

qualitativa Descrição, que não é numérica, das propriedades de uma substância, sistema ou processo. *Exemplo*: a análise qualitativa é a identificação das substâncias presentes em uma amostra.

quanta O plural de *quantum*.

quantidade de substância (n) O número de entidades em uma amostra dividido pela constante de Avogadro. Também conhecido como *quantidade química*. Veja *mol*.

quantitativo Descrição numérica das propriedades de uma substância, sistema ou processo. *Exemplo*: a análise quantitativa é a determinação das quantidades ou concentrações das substâncias presentes em uma amostra.

quantização A restrição de uma propriedade a certos valores. *Exemplos*: a quantização de energia e momento angular.

quantum Um pacote de energia.

quelato Complexo que contém pelo menos um ligante polidentado capaz de formar um anel de átomos que inclui o átomo central de metal. *Exemplo*: $[Co(en)_3]^{3+}$.

queimar Aquecer um minério de metal no ar. *Exemplo*: $2\ CuFeS_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2CuS(s) + 2\ FeO(s) + 2\ SO_2(g)$ na extração de cobre.

quilograma (kg) A unidade SI de massa. Veja também o apêndice 1B.

química O ramo da ciência que trata do estudo da matéria e das mudanças que ela pode sofrer.

química analítica Estudo e aplicação das técnicas de identificação de substâncias e medida de suas quantidades.

química descritiva A descrição da preparação, propriedades e aplicações dos elementos e seus compostos.

química inorgânica O estudo dos elementos diferentes do carbono e seus compostos.

química nuclear O estudo das conseqüências químicas das reações nucleares.

química orgânica O ramo da química que trata dos compostos orgânicos.

química teórica O estudo da estrutura e propriedades das moléculas em termos de modelos matemáticos.

quimioluminescência A emissão de luz por produtos formados em estados energeticamente excitados durante uma reação química.

quiral (molécula ou complexo) Que não é superponível a sua imagem no espelho. *Exemplos*: $CH_3CH(NH_2)COOH$; CHBrClF; $[Co(en)_3]^{3+}$.

quociente de reação (Q) A razão entre as concentrações molares ou pressões parciais dos reagentes, elevadas a uma potência igual aos coeficientes estequiométricos relevantes (como na definição da constante de equilíbrio, porém em um instante arbitrário da reação). *Exemplo*: para $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$, $Q = (P_{NH_3})^2/P_{N_2}(P_{H_2})^3$.

radical Um átomo, molécula ou íon com pelo menos um elétron desemparelhado. *Exemplos*: ·NO; ·O·; $\cdot CH_3$.

radiação de fundo A radiação nuclear média a que os habitantes da Terra estão expostos diariamente.

radiação do corpo negro A radiação emitida por um *corpo negro*.

radiação eletromagnética Uma onda de campos elétricos e magnéticos oscilantes. Inclui a luz, os raios X e os raios γ.

radiação gama (γ) Radiação de freqüência muito alta e comprimento de onda curto, emitida por núcleos.

radiação infravermelha Radiação eletromagnética que tem freqüências mais baixas (comprimentos de onda maiores) do que a luz vermelha, mas freqüências mais altas (comprimentos de onda menores) do que a radiação de microondas.

radiação ionizante Radiação de alta energia (tipicamente, mas não necessáriamente, radiação nuclear) que pode provocar a ionização.

radiação ultravioleta Radiação eletromagnética de freqüência mais alta do que a da luz ultravioleta.

radiação visível Radiação eletromagnética que pode ser detectada pelo olho humano, cujos comprimentos de onda estão entre 700 nm e 400 nm. A radiação visível é também chamada *luz visível* ou simplesmente *luz*.

radioatividade Emissão espontânea de radiação pelos núcleos. Esses núcleos são radioativos.

radioativo Um núcleo é radioativo se ele pode mudar sua estrutura espontaneamente e emitir radiação.

radioisótopo Isótopo radioativo.

ramificação Descrição de uma etapa em uma reação em cadeia em que mais de um propagador se forma em uma etapa de propagação. *Exemplo*: $\cdot O\cdot + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$. Veja também *propagação*.

razão entre os raios Razão entre o raio do íon menor de um sólido iônico e o raio do íon maior A razão entre os raios controla a adoção de uma estrutura cristalina nos sólidos iônicos simples.

razão molar A relação estequiométrica entre duas espécies em uma reação química escrita como um fator de conversão. *Exemplo*: (2 mol H_2)/(1 mol O_2) na reação $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l)$).

rad Uma unidade (não é SI) de *dose absorvida* de radiação. 1 rad corresponde à deposição de energia de 0,01 $J\cdot kg^{-1}$. Veja também *gray*.

raízes (de uma equação) As soluções da equação $f(x) = 0$. Veja também o Apêndice 1E.

raio atômico Metade da distância entre os centros de dois átomos vizinhos em um sólido ou uma molécula homonuclear.

raio covalente A contribuição de um átomo ao comprimento de uma ligação covalente.

raio de Bohr (a_0) Em um modelo antigo do átomo de hidrogênio, o raio da orbita de menor energia. Hoje, uma combinação específica de constantes fundamentais ($a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2 \approx 52{,}9$ pm) usada na descrição das funções de onda do hidrogênio.

raio de um metal (de um elemento metálico) Metade da distância entre os centros de átomos vizinhos em uma amostra sólida.

raio de van der Waals Metade da distância entre os centros de átomos não ligados que se tocam em um sólido.

raio iônico A contribuição de um íon para a distância entre íons vizinhos em um composto iônico sólido. Na prática, o raio de um íon é definido como a sua contribuição para a distância entre os centros de íons vizinhos. O raio do íon O^{2-} igual a 140. pm por convenção.

raios X Radiação eletromagnética cujos comprimentos de onda estão entre cerca de 10 pm e 1000 pm.

recristalização Purificação por dissoluções e cristalizações sucessivas.

rede Uma distribuição ordenada de átomos, moléculas ou íons em um cristal.

redes de Bravais As 14 células unitárias básicas que podem ser usadas na construção de um cristal.

redução (1) Remoção de oxigênio de um composto ou a adição de hidrogênio ao composto. (2) Reação em que um átomo, íon ou molécula ganha um elétron. (3) Semi-reação em que o número de oxidação de um elemento diminui. *Exemplo*: $Cl_2(g) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-(aq)$.

refinamento por zona Método de purificação de sólidos pela passagem repetida de uma zona fundida ao longo do comprimento da amostra.

refratório Capaz de resistir a temperaturas elevadas.

regra de Hund Se mais de um orbital de uma subcamada está disponível, adicione elétrons com spins paralelos a diferentes orbitais daquela subcamada.

regra de Trouton A observação empírica de que a entropia de vaporização no ponto de ebulição (a entalpia de vaporização dividida pela temperatura de ebulição) é aproximadamente 85 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ para muitos líquidos.

regra do octeto Quando átomos formam ligações, eles tendem, na medida do possível, a completar seus octetos pelo partilhamento de elétrons.

regras de solubilidade Resumo das tendências de solubilidade em água de uma série de compostos comuns. Veja também a Tabela I.1.

relação de de Broglie A proposta de que as partículas têm propriedades de onda e que o comprimento de onda, λ, é relacionado à massa por $\lambda = h/(\text{massa} \times \text{velocidade})$.

relação diagonal Semelhança de propriedades entre vizinhos diagonais da Tabela Periódica, especialmente os elementos dos grupos principais dos Períodos 2 e 3 do lado esquerdo da Tabela. *Exemplos*: Li e Mg; Be e Al.

relação estequiométrica Expressão que iguala as quantidades relativas de reagentes e produtos que participam de uma reação. *Exemplo*: 1 mol $H_2 \simeq$ 2 mol HBr.

resíduo Um amino-ácido em uma cadeia de polipeptídeo.

resina fenólica Um polímero produzido na reação de condensação entre o fenol e o formaldeído.

resistência (elétrica) Medida da capacidade da matéria de conduzir eletricidade: quanto menor for a resistência, melhor a condução.

reação bimolecular Reação elementar na qual duas moléculas, átomos, ou íons se aproximam e formam um produto. *Exemplo*: $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$.

reação competitiva Reação que ocorre simultaneamente à reação de interesse e usa alguns dos mesmos reagentes.

reação de condensação Reação em que duas moléculas se combinam para formar uma molécula maior e com eliminação de uma molécula pequena. *Exemplo*: $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$.

reação de decomposição da água A decomposição fotoquímica da água em hidrogênio e oxigênio.

reação de eliminação Reação em que dois grupos ou átomos ligados a carbonos vizinhos são removidos de uma molécula, deixando uma ligação múltipla entre os átomos de carbono. *Exemplo*: $CH_3CHBrCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2O + Br^-$.

reação de hidrólise Reação de água com uma substância para formar uma nova ligação oxigênio-elemento. *Exemplo*: $PCl_5(s) + 4\ H_2O(l) \rightarrow H_3PO_4(aq) + 5\ HCl(aq)$.

reação de neutralização Reação de um ácido com uma base para formar um sal e água ou outro composto molecular. *Exemplo*: $HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$.

reação de ordem zero Reação cuja velocidade não depende da concentração do reagente. *Exemplo*: a decomposição catalisada da amônia.

reação de oxidação-redução Veja *reação redox*.

reação de precipitação Reação em que se forma um produto sólido por mistura de duas soluções. *Exemplo*: $KBr(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow KNO_3(aq) + AgBr(s)$.

reação de primeira ordem Reação em que a velocidade é proporcional à primeira potência da concentração do reagente.

reação de reforma Reação na qual um hidrocarboneto converte-se em monóxido de carbono e hidrogênio sobre um catalisador de níquel.

reação de segunda ordem (1) Reação cuja velocidade é proporcional ao quadrado da concentração molar de um reagente. (2) Reação cuja ordem total é 2.

reação de substituição (1) Uma reação em que um átomo (ou um grupo de átomos) substitui um átomo da molécula original. (2) Em complexos, uma reação em que uma base de Lewis expele outra e toma seu lugar. *Exemplos*: (1) $C_6H_5OH + Br_2 \rightarrow BrC_6H_4OH + HBr$; (2) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 6\ CN^-(aq) \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + 6\ H_2O(l)$.

reação de transferência de próton Veja *equilíbrio de transferência de próton*.

reação de troca Reação entre o monóxido de carbono e água: $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$. A reação é usada na manufatura de hidrogênio.

reação elementar Uma etapa de reação em um mecanismo.

reação em cadeia Reação que se propaga quando um intermediário reage para produzir outro intermediário, em uma série de reações elementares. *Exemplo*: $Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$ seguido por $H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr_2 \rightarrow HBr + Br$.

reação em cadeia via radicais Uma reação em cadeia propagada por radicais.

reação fotoquímica Uma reação provocada pela luz. *Exemplo*: $H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{\text{luz}} 2\ HCl(g)$.

reação nuclear A mudança que um núcleo sofre (como uma transmutação nuclear).

reação química Mudança química em que uma substância responde à presença de outra, à variação de temperatura, ou a alguma outra influência.

reação redox Reação em que ocorre oxidação e redução. *Exemplo*: $S(s) + 3 F_2(g) \rightarrow SF_6(g)$.

reação termita (processo termita) A redução de um óxido de metal por alumínio. *Exemplo*: $2 Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2 Fe(l)$.

reação termolecular Reação elementar em que três espécies colidem simultaneamente.

reação total O resultado líquido de uma seqüência de reações.

reação unimolecular Reação elementar na qual uma única molécula de reagente transforma-se em produtos. *Exemplo*: $O_3 \rightarrow O_2 + O$.

reagente Espécie que age como material de partida em uma reação química. Um reagente que toma parte em uma determinada reação.

reagente Uma substância ou uma solução que reage com outras substâncias.

reagente limitante O reagente que define o rendimento teórico de produto em uma determinada reação.

reator nuclear Um equipamento que permite a fissão nuclear auto-sustentável controlada.

reator regenerador Reator usado para gerar combustível nuclear pelo uso de elétrons que não são moderados.

rem Veja *roentgen-equivalente-homem*.

rendimento Veja *rendimento percentual*; *rendimento teórico*.

rendimento percentual A percentagem do rendimento teórico de um produto que é obtida na prática.

rendimento teórico A quantidade máxima de produto que pode ser obtida, de acordo com a estequiometria da reação, a partir de uma determinada quantidade de um reagente especificado.

ressonância Combinação de estruturas de Lewis em uma estrutura híbrida. *Exemplo*: $:\ddot{O}-\ddot{S}=\ddot{O} \leftrightarrow \ddot{O}=\ddot{S}-\ddot{O}:$.

roentgen-equivalente-homem (rem) A unidade (não é SI) de *dose equivalente*. Veja também *sievert*.

saturado Incapaz de aceitar mais material.

sal (1) Um composto iônico. (2) O produto iônico da reação entre um ácido e uma base. *Exemplos*: $NaCl$; K_2SO_4.

seção transversa de colisão A área que uma molécula apresenta como alvo durante a colisão.

segunda constante de radiação (c_2) A constante de proporcionalidade da *lei de Wien*.

segunda derivada (d^2y/dx^2) Medida da curvatura de uma função. Veja também o Apêndice 1F.

segunda energia de ionização (I_2) A energia necessária para remover um elétron de um cátion com carga unitária em fase gás. *Exemplo*: $Cu^+(g) \rightarrow Cu^{2+}(g) + e^-(g)$, $I_2 = 1958$ $kJ \cdot mol^{-1}$.

segunda lei da termodinâmica Uma variação espontânea é acompanhada pelo aumento da entropia total do sistema e sua vizinhança.

segundo (s) A unidade SI de tempo. Veja também o Apêndice 1B.

segundo coeficiente do virial (B) Veja *equação do virial*.

semicondutor *Condutor de elétrons* cuja resistência diminui quando a temperatura aumenta. Em um *semicondutor do tipo n*, a corrente é transportada por elétrons em uma banda quase vazia. Em um *semicondutor do tipo p*, a condução é o resultado da falta de elétrons em uma banda quase cheia de elétrons.

semicondutor do tipo p Veja *semicondutor*.

semicondutor tipo *n* Veja *semicondutor*.

semi-reação Reação hipotética de oxidação ou redução que mostra a perda ou o ganho de elétrons. *Exemplo*: $Na(s) \rightarrow Na^+(aq) + e^-$; $Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$

separação do campo ligante (Δ) A separação dos orbitais *e* e *t* em um complexo, induzida pelos ligantes.

seqüência de reações Uma série de reações em que os produtos de uma reação são os reagentes da próxima. *Exemplo*: $2 C(s) + O_2(g) \rightarrow 2 CO(g)$ seguida por $2 CO(g) + O_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g)$.

seqüestro Formação de um complexo entre um cátion e uma molécula ou íon volumosos que envolve o íon central. *Exemplo*: Ca^{2+} e $O_3POPO_2OPO_3^{\,3-}$.

série (em espectroscopia) Uma família de linhas do espectro que têm um estado em comum. *Exemplo*: a série de Balmer no espectro do hidrogênio atômico.

série de Balmer Uma família de linhas espectrais (algumas das quais estão na região do visível) do espectro do átomo de hidrogênio.

série de Lyman Uma série de linhas do espectro do hidrogênio atômico na qual as transições são atribuídas a orbitais com $n = 1$.

série eletroquímica Conjunto de ligantes ordenados de acordo com a intensidade da separação do campo ligante que eles produzem.

série eletroquímica Pares redox arranjados em ordem de poder de oxidação e redução. Usualmente construído com os agentes oxidantes fortes no começo da lista e os agentes redutores fortes no fim.

série radioativa Série de reações de decaimento nuclear que ocorrem em etapas nas quais particulas α e β são sucessivamente ejetadas e que terminam em um nuclídeo estável (freqüentemente um nuclídeo de chumbo).

simetricamente esférico Independente da orientação em relação a um ponto central.

sítio ativo (1) A região da molécula da enzima onde o substrato reage. (2) O sítio catalítico efetivo da superfície de um catalisador heterogêneo.

SI (Sistema Internacional) Sistema Internacional de unidades. Uma coleção de definições de unidades e símbolos e seu uso. É a extensão e racionalização do sistema métrico. Veja também o Apêndice 1B.

sievert (Sv) A unidade SI de *dose equivalente*: 1 Sv = 100 rem.

símbolo de estado Um símbolo (abreviação) que representa o estado de uma espécie. *Exemplos*: s (sólido); l (líquido); g (gás); aq (solução em água).

símbolo de Lewis (de átomos e íons) O símbolo químico de um elemento com um ponto para cada elétron de valência.

símbolo químico A abreviação do nome de um elemento.

síntese Reação em que uma substância se forma a partir de substâncias mais simples. *Exemplo*: $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$.

sistema O objeto de estudo, usualmente um reator e seu conteúdo. Um *sistema aberto* pode trocar matéria e energia com a vizinhança. Um *sistema fechado* tem quantidade fixa de matéria, mas pode trocar energia com a vizinhança. Um *sistema isolado* não tem contacto com a vizinhança.

sistema aberto Veja *sistema*.

sistema fechado Veja *sistema*.

Sistema Internacional Veja *SI*.

Sistema Internacional de Unidades Veja *SI*.

sistema isolado Veja *sistema*.

sobrepotencial A diferença de potencial adicional que deve ser aplicada acima do potencial da célula para provocar a eletrólise em grau apreciável.

sólido Forma rígida da matéria que mantém a mesma forma, independentemente da forma do recipiente que a contém.

sólido amorfo Sólido em que os átomos, íons ou moléculas estão em posições aleatórias e sem ordem de longa distância. *Exemplos*: vidro, manteiga. Compare com *sólido cristalino*.

sólido cristalino Sólido no qual os átomos, íons ou moléculas estão em um arranjo ordenado. *Exemplos*: NaCl, diamante, grafita. Compare com *sólido amorfo*.

sólido em rede Sólido formado por átomos em ligações covalentes por toda a sua extensão. *Exemplos*: diamante, sílica.

sólido iônico Sólido formado por cátions e ânions. *Exemplos*: NaCl; KNO_3.

sólido metálico Veja *metal*.

sólido molecular Sólido formado por uma coleção de moléculas mantidas juntas por forças intermoleculares. *Exemplos*: glicose; aspirina; enxofre.

solubilidade A concentração de uma solução saturada de uma substância.

solubilidade molar (*S*) A concentração molar de uma solução saturada de uma substância. A solubilidade molar adimensional é representada por *s* ($s = S/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

solução Uma mistura homogênea. Veja também *soluto*; *solvente*.

solução ácida Solução com pH < 7.

solução alcalina Solução em água com pH > 7.

solução aquosa Solução em que o solvente é a água.

solução básica Uma solução com pH > 7.

solução de eletrólito Solução (usualmente em água) condutora de íons.

solução de estoque Uma solução armazenada na forma concentrada.

solução ideal Solução que obedece a lei de Raoult em qualquer concentração. Todas as soluções comportam-se idealmente à medida que a concentração se aproxima de zero. *Exemplo*: benzeno e tolueno formam um sistema quase ideal.

solução não-aquosa Uma solução em que o solvente não é água. *Exemplo*: enxofre em dissulfeto de carbono.

solução não-ideal Uma solução que não obedece à lei de Raoult. Compare com *solução ideal*.

solução saturada Uma solução em que o soluto dissolvido e não-dissolvido estão em equilíbrio dinâmico.

solução sólida Mistura sólida homogênea de duas ou mais substâncias.

soluto Substância dissolvida.

solvatado Cercado por moléculas de solvente com as quais tem interações. (A hidratação é um caso especial no qual o solvente é a água.)

solvente O componente mais abundante de uma solução.

sol Dispersão coloidal de partículas sólidas em um líquido.

spin O momento angular intrínseco de um elétron. O spin não pode ser eliminado e só pode ocorrer em duas orientações, representadas por ↑ e ↓.

spins paralelos Elétrons com spins na mesma direção (↑↑).

STP Veja *temperatura-padrão e pressão-padrão*.

sublimação A conversão direta de um sólido em um vapor sem passar pelo líquido.

supercondutor Condutor de elétrons que conduz a eletricidade com resistência zero. Veja também *supercondutor de alta temperatura*.

supercondutor de alta temperatura Material que se torna supercondutor em temperaturas bem acima da temperatura de transição dos supercondutores de primeira geração, tipicamente 100 K e acima.

supercongelado Refere-se a um líquido esfriado abaixo do ponto de congelamento, mas que ainda não se solidificou.

superfície de energia potencial Superfície que mostra a variação da energia potencial com a posição relativa dos átomos de um sistema poliatômico (como na colisão entre uma molécula diatômica e um átomo).

superfície de potencial eletrostático Estrutura molecular em que a carga líquida é calculada em cada ponto da isosuperfície de densidades e é mostrada em cores diferentes. Uma superfície "elpot".

superfície-limite A superfície que mostra a região do espaço em que existe cerca de 90% de probabilidade de encontrar o elétron quando ele ocupa um determinado orbital em um átomo ou molécula.

superfluidez A capacidade de fluir sem viscosidade.

superposição A combinação de orbitais que pertencem a átomos diferentes de uma molécula.

subcamada Todos os orbitais atômicos de uma determinada camada de um átomo que têm o mesmo valor do número quântico *l*. *Exemplo*: os cinco orbitais 3*d* de um átomo.

substância Um tipo de matéria pura e simples. Pode ser um composto ou um elemento.

substância insolúvel Substância que não se dissolve em um determinado solvente. Quando o solvente não é especificado, fica implícito que se trata da água.

substância solúvel Substância que se dissolve em quantidade significativa em um solvente especificado. Quando o solvente não é especificado, presume-se que seja água.

substituição nucleofílica Substituição que resulta do ataque por um nucleófilo. *Exemplos*: a hidrólise de halogeno-alcanos $CH_3Br + H_2O \rightarrow CH_3OH + HBr$.

substituinte Átomo ou grupo de átomos que substituiu um átomo de hidrogênio de uma molécula orgânica.

substrato A espécie química sobre a qual a enzima age.

surfactante Uma substância que se acumula na superfície de uma solução e afeta a tensão superficial do solvente; um componente dos detergentes. Exemplo: o íon estearato dos sabões.

suspensão Névoa de pequenas partículas.

sustituição eletrofílica Substituição que ocorre em conseqüência do ataque por um eletrófilo. *Exemplo*: a nitração do benzeno.

tabela de equilíbrio Tabela usada para calcular a composição de uma mistura de reação no equilíbrio, conhecida a composição inicial. As colunas são encabeçadas pelas espécies e as linhas são, sucessivamente, a composição inicial, a variação necessária para atingir o equilíbrio e a composição de equilíbrio.

Tabela Periódica Um quadro em que os elementos estão arranjados na ordem do número atômico e divididos em grupos e períodos, de modo a mostrar as relações entre as propriedades dos elementos.

tampão Solução que resiste a mudanças de pH quando pequenas quantidades de ácido ou base são adicionados. Um *tampão ácido* estabiliza soluções em pH < 7 e um *tampão básico* estabiliza soluções em pH > 7. *Exemplos*: uma solução que contém CH_3COOH e $CH_3CO_2^-$ (tampão ácido); uma solução que contém NH_3 e NH_4^+ (tampão básico).

tampão básico Veja *tampão*.

técnica de interrupção de fluxo Procedimento para observar reações rápidas que envolve a análise espectrométrica de uma mistura de reação imediatamente após a injeção rápida dos reagentes em uma câmara de mistura.

técnica eletroquímica Procedimento químico baseado em eletroquímica. *Exemplo*: eletrólise, análise.

temperatura (T) (1) Quão quente ou fria está uma amostra. (2) A propriedade intensiva que determina a direção do fluxo de calor entre dois objetos que estão em contacto.

temperatura crítica (T_c) A temperatura na qual e acima da qual uma substância não pode existir como líquido.

temperatura de congelamento A temperatura na qual um líquido congela. O *ponto de congelamento normal* é a temperatura de congelamente sob pressão de 1 atm.

temperatura de ebulição (1) A temperatura na qual um líquido ferve. (2) A temperatura em que um líquido está em equilíbrio com seu vapor na pressão do ambiente. A vaporização ocorre em todo o líquido, não somente na superfície.

temperatura de fusão A temperatura na qual uma substância se funde. O ponto de fusão normal é a temperatura de fusão sob pressão de 1 atm.

temperatura padrão e pressão padrão (STP) 0°C (273,15 K) e 1 atm (101,325 kPa).

tensão superficial (γ) A tendência das moléculas da superfície de um líquido de serem puxadas para o corpo do líquido, resultando em uma superfície macia.

teorema da equipartição A energia média de cada grau de liberdade de uma molécula em uma amostra que está na temperatura T é igual a $\frac{1}{2}kT$ (em que k é a constante de Boltzmann).

teoria Coleção de idéias e conceitos usados para explicar uma lei científica.

teoria cinética molecular A versão matemática do *modelo cinético* dos gases.

teoria da colisão A teoria da reações bimoleculares elementares em fase gás, nas quais as moléculas só podem reagir se colidirem com uma energia cinética mínima característica.

teoria da ligação de valência A descrição da formação de ligações em termos do emparelhamento de spins nos orbitais atômicos de átomos vizinhos.

teoria do campo ligante A teoria da ligação em complexos de metais *d*. Uma versão mais completa da teoria do *campo cristalino*. Veja também *campo cristalino*.

teoria do complexo ativado Teoria de velocidades de reação na qual se supõe que os reagentes formam um complexo ativado.

teoria dos orbitais moleculares Descrição da estrutura molecular em que os elétrons ocupam orbitais que se espalham pela molécula.

terceira lei da termodinâmica As entropias de todos os cristais perfeitos são iguais no zero absoluto de temperatura.

terceiro coeficiente do virial Veja *equação do virial*.

terminação Etapa de uma *reação em cadeia* em que propagadores de cadeia se combinam para formar produtos. *Exemplo*: $Br\cdot + Br\cdot \rightarrow Br_2$.

termodinâmica O estudo das transformações da energia de uma forma para outra. Veja também *primeira lei da termodinâmica*; *segunda lei da termodinâmica*; *terceira lei da termodinâmica*.

termodinâmica estatística A interpretação das leis da termodinâmica em termos do comportamento de um número elevado de átomos e moléculas.

termoquímica O estudo do calor liberado ou absorvido em uma reação química. Um ramo da termodinâmica.

titulação A análise da composição pela medida do volume de uma solução (titulante) necessário para reagir com um determinado volume de outra solução. Em uma *titulação ácido-base*, um ácido é titulado com uma base. Em uma *titulação redox*, um agente oxidante é titulado com um agente redutor.

titulação redox Veja *titulação*.

titulante Solução de concentração conhecida que é colocada na bureta em uma titulação.

trabalho (w) A energia gasta durante o ato de mover um objeto contra uma força oposta. No *trabalho de expansão*, o sistema se expande contra uma pressão oposta. O *trabalho sem expansão* é um trabalho que não envolve mudança de volume.

trabalho de expansão Veja *trabalho*.

trabalho sem expansão (w_e) Veja *trabalho*.

traçador (em química nuclear) Um isótopo que pode ser acompanhado de composto a composto durante uma seqüência de reações.

trajetória O caminho de uma partícula no qual a posição e o momento linear são especificados em cada instante.

transição Uma mudança de estado. (1) Em termodinâmica, uma mudança de estado físico. (2) Em espectroscopia, uma mudança de estado quântico.

transição com transferência de carga Transição em que um elétron é excitado dos ligantes de um complexo para o átomo de metal ou vice-versa

transição *d-d* Transição em que um elétron é excitado de um orbital *d* para outro.

transição de fase A conversão de uma substância de uma fase para outra. *Exemplos*: vaporização; estanho branco → estanho cinza.

transmutação Veja *transmutação nuclear*.

transmutação induzida por nêutrons A conversão de um núcleo em outro pelo impacto de um nêutron *Exemplo*: ${}^{58}_{26}Fe + 2\,{}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{60}_{27}Co + {}^{0}_{-1}e$.

transmutação nuclear A conversão de um elemento em outro. *Exemplo*: ${}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{16}_{8}O + \gamma$.

triprótico Veja *ácido poliprótico* ou *base poliprótica*.

troca de íons Troca de um tipo de íon em solução por outro.

unidade derivada Uma combinação de unidades básicas. *Exemplos*: centímetros cúbicos (cm^3); joules ($kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$).

unidade de massa atômica (u, antigamente amu) Um doze avos da massa de um átomo de carbono-12.

unidade repetitiva A combinação de átomos em um polímero que se repete na cadeia.

unidades Veja *unidades fundamentais*.

unidades básicas Unidades de medida do Sistema Internacional (SI) que são usadas na definição de todas as demais unidades. *Exemplos*: *quilograma* para a massa, *metro* para o comprimento, *segundo* para o tempo, *kelvin* para a temperatura, *ampère* para a corrente elétrica.

valência O número de ligações que um átomo pode formar.

valência variável Capacidade de um elemento de formar íons com cargas diferentes. *Exemplo*: In^+ e In^{3+}.

vaporização A formação de um gás ou vapor a partir de um líquido.

vapor A fase gás de uma substância (especificamente, de uma substância que é um líquido ou sólido na temperatura em questão). Veja também *gás*.

velocidade A grandeza da velocidade. A velocidade de mudança de posição.

velocidade A rapidez de mudança de posição

velocidade A variação da propriedade dividida pelo intervalo de tempo.

velocidade de reação A velocidade única de uma reação química calculada pela divisão da variação de concentração de uma substância pelo intervalo de tempo em que a variação considerada ocorre, levando em conta o coeficiente estequiométrico da substância. Veja também *velocidade média única de reação*.

velocidade de reação Veja *velocidade instantânea*, *velocidade de reação*.

velocidade inicial A velocidade no início da reação quando os produtos estão presentes em concentrações muito baixas para afetar a velocidade.

velocidade instantânea A inclinação da tangente de um gráfico da concentração contra o tempo.

velocidade média de reação Velocidade de reação calculada pela medida da variação de concentração de um reagente ou produto em um intervalo de tempo finito (logo, a média da variação de velocidade naquele intervalo). Veja também *velocidade média instantânea*.

velocidade média única A velocidade de mudança de concentração de um reagente ou produto dividida por seu coeficiente estequiométrico na equação balanceada. Todas as velocidades médias únicas são registradas como valores positivos. Veja também *velocidade média de reação*.

velocidade quadrática média (v_{rms}) Raiz quadrada do valor médio dos quadrados das velocidades das moléculas em uma amostra.

velocidade relativa média A velocidade média na qual duas moléculas se aproximam em um gás.

vidro Sólido iônico com estrutura amorfa que se assemelha à de um líquido.

vizinhança A região que está fora de um sistema.

viscosidade Resistência de um fluido (um gás ou um líquido) a fluir: quanto mais alta for a viscosidade, mais lento será o fluxo.

volatilidade Facilidade com que uma substância vaporiza. Veja também *volátil*.

volátil Que tem alta pressão de vapor nas temperaturas ordinárias. Uma substância é tipicamente chamada de volátil se o ponto de ebulição for inferior a 100°C.

volume (V) A quantidade de espaço que uma amostra ocupa.

volume molar O volume de uma amostra dividido pela quantidade (em mols) de átomos ou moléculas que ela contém.

voltagem A *diferença de potencial* medida em volts.

volt (V) A unidade SI de potencial elétrico. Veja também o Apêndice 1B.

zero absoluto ($T = 0$, isto é, 0 na *escala Kelvin*) A temperatura mais baixa possível (–273,15°C).

Índice

A

B

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Z